UNIVERSITE DE LAUSANNE - FACULTE DES SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MAGNETISME DANS LES ALLIAGES DESORDONNES A BASE DE NICKEL

THESE DE DOCTORAT
présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

PAR

FLORENTIN ACKER
Physicien diplômé

1976

Bönecke-Druck
Clausthal-Zellerfeld D
1978

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546809_0031

UNIVERSITE DE LAUSANNE - FACULTE DES SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MAGNETISME DANS LES ALLIAGES DESORDONNES A BASE DE NICKEL

THESE DE DOCTORAT
présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

PAR

FLORENTIN ACKER
Physicien diplômé

Bönecke-Druck
Clausthal-Zellerfeld D
1978

Imprimatur

Université de Lausanne
Faculté des Sciences

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de
MM. les Professeurs R. Huguenin, directeur de thèse, S. Steinemann et E.P. Wohlfarth, experts, A. Delessert, président du jury

le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de
M. Florentin Acker, physicien diplômé de l'Université de Lausanne
intitulée "Contribution à l'étude du magnétisme dans les alliages désordonnés à base de nickel"

Lausanne, le 7 juillet 1976

Le doyen de la Faculté des Sciences:
André Delessert
A. Delessert

UNIV. LEIDEN BIBL.

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I

LES MESURES D'AIMANTATION

I - 1 - Introduction 8

I - 2 - Détails expérimentaux 11

2 - 1 - Méthodes de mesure de l'aimantation 11

2 - 2 - Variation et mesure de la température 14

2 - 3 - Le champ magnétique 15

2 - 4 - Les échantillons et leur préparation 16

CHAPITRE II

SUSCEPTIBILITE EN CHAMPS ELEVES D'ALLIAGES FERROMAGNETIQUES A BASE DE NICKEL

II- 1 - Introduction 17

II- 2 - Résultats expérimentaux 20

2 - 1 - Généralités 20

2 - 2 - Alliages de Ni avec les solutés (V, Mo,W) et (Au, Al, Ga, Si, Ge) 22

2 - 3 - Alliages Ni Cu et Ni Pd 26

2 - 4 - Alliages Ni Cr 28

2 - 5 - Alliages Ni Mn 34

CHAPITRE III

ETUDE DES VARIATIONS DE L'AIMANTATION DANS LES ALLIAGES FAIBLEMENT MAGNETIQUES. APPLICATION A Ni V.

Page

III - 1 - Introduction 38

III - 2 - Survol de quelques résultats expérimentaux 44

2 - 1 - Tracés d'Arrott 44

2 - 2 - Susceptibilité initiale 45

2 - 3 - Variation thermique de l'aimantation 46

III - 3 - Etude des propriétés du modèle proposé 50

3 - 1 - Quelques conséquences de la théorie du faible magnétisme itinérant 50

3 - 2 - Effet des fluctuations de l'aimantation et des paramètres de Landau 59

3 - 3 - Description de la contribution des amas magnétiques 61

3 - 4 - Quelques cas limite 65

3 - 5 - Avantages du modèle 69

III - 4 - Application du modèle aux alliages Ni V 77

4 - 1 - Alliage Ni V 10.4 % at. V 79

4 - 2 - Alliage Ni V 11.4 % at. V 88

4 - 3 - Alliage Ni V 12.4 % at. V 94

4 - 4 - Alliage Ni V 9.2 % at. V 102

4 - 5 - Somme des résultats de l'analyse. 105

Page

CONCLUSION 110

APPENDICE : Alliages Ni Si 114

REFERENCES 115

INTRODUCTION

Une question qui peut résumer une grande partie de ce travail est la suivante : la mesure de grandeurs macroscopiques, telles que l'aimantation et la susceptibilité peut-elle encore fournir des renseignements intéressants sur les substances magnétiques ?

Nous sommes tentés de répondre par l'affirmative, en raison de la grande précision de mesure qui est atteinte à l'heure actuelle : sous certaines conditions, il est possible de déterminer des variations relatives de l'aimantation de l'ordre de 10^{-6}, et cela de façon quasiment automatique. Ces possibilités n'ont pas encore été exploitées systématiquement, en ce qui concerne les alliages. Elles permettraient pourtant d'éclaircir plusieurs problèmes.

L'effet de différents solutés sur les propriétés électroniques d'un métal ferromagnétique, la détection des ondes de spin, le choix du modèle le plus approprié à la description des alliages faiblement magnétiques, l'étude de l'homogénéité magnétique et des amas superparamagnétiques dans

les solutions solides désordonnées sont les sujets abordés dans notre travail. Ils font tous ressentir la nécessité de réunir une masse suffisante d'observations extrêmement précises. Ce que la difficulté et la durée excessives des expériences interdisait jusqu'à ces dernières années semble désormais possible : gagner une vue d'ensemble des propriétés magnétiques détaillées des alliages.

Dans un article de revue récent sur le "problème Invar", Wohlfarth (1975) a mis l'accent sur l'universalité d'un grand nombre de propriétés qui apparaissent simultanément lorsque la valeur de l'aimantation d'un alliage est suffisamment faible à 0°K. Mentionnons ici les faibles valeurs de la température de Curie, sa dérivée négative par rapport à la pression et les grandes valeurs de la susceptibilité en champs élevés. Ces propriétés se rencontrent dans de nombreux alliages qui ne contiennent pas de Fe, tels que Ni Pt, Ni Pd, Ni Rh, Ni Cr, Ni_3Al, $ZrZn_2$, etc. Il est donc erroné de relier leur apparition à certaines particularités des alliages Invar ($\sim Fe_{70} Ni_{30}$, f.c.c.) telles que la proximité d'une transformation martensitique. Par contre, ces propriétés découlent directement du modèle de Landau des transitions de phase, dont il est possible de caractériser les paramètres sur la base du modèle itinérant du faible ferromagnétisme (Edwards et Wohlfarth 1968). Les conditions d'applicabilité du modèle de Landau (exposants

critiques "classiques") ont été étudiées par Hargitai et al. (1972) dans le cas du faible ferromagnétisme.

Ce modèle considère que l'aimantation est spatialement uniforme et on peut se demander jusqu'à quel point l'effet des amas magnétiques, dans les alliages, perturbe les paramètres qui décrivent la transition de phase.

Les amas sont inévitables dans les alliages désordonnés et jouent un rôle perturbateur d'autant plus grand que l'aimantation de l'alliage qui les entoure est plus faible. Deux facteurs nous semblent importants, concernant les amas : (i) la valeur de la concentration critique, c_o, de disparition du ferromagnétisme, (ii), la miscibilité plus ou moins bonne des constituants de l'alliage. Il est clair que si la concentration c_o du constituant ferromagnétique est élevée, la probabilité de rencontrer de grands amas magnétiques l'est aussi (cas de Ni V, où $c_o \simeq 89$ % at. Ni). La situation est très différente si les alliages sont quasiment équiatomiques, comme les Ni Pt ; ces derniers bénéficient en outre d'une bonne solubilité des constituants. Il n'est pas étonnant, dans ces conditions, que la théorie de Landau s'applique assez bien. (Besnus et al. 1972, Beille 1975). Mentionnons encore les alliages Ni Pd où, bien que la solubilité soit exceptionnellement bonne, le problème de l'inhomogénéité magnétique se pose en

termes de nuages de polarisation (à ne pas confondre avec les amas). Ces nuages entourent les atomes de nickel, dont la concentration est très faible dans la région de transition ($\sim$ 3 % at. Ni).

L'existence d'amas superparamagnétiques (pour ce mot, voir Kneller 1969) est aussi bien établie expérimentalement que la tendance générale des alliages faiblement magnétiques à suivre le modèle itinérant. Cela nous a incités à approfondir les méthodes d'analyse des résultats expérimentaux, dans le but d'isoler les diverses contributions à l'aimantation.

La question des méthodes d'analyse nous ramène au problème de la précision des mesures. En effet, pour séparer plusieurs contributions, il est utile de mesurer la dérivée de l'aimantation par rapport aux variables à disposition, dans des conditions telles que la dérivée de l'une des contributions varie d'une façon caractéristique tandis que les autres dérivées sont constantes ou nulles. Le problème revient à définir ces conditions et ces variations caractéristiques, mais avant tout à effectuer des mesures suffisamment précises.

Notre travail est présenté en trois chapitres.

Le chapitre I traite de la mesure de l'aimantation et décrit notre appareillage de façon succinte. Nous utilisons deux magnétomètres

à grande résolution : l'un d'entre eux est spécialement adapté à la mesure de la susceptibilité en champs élevés, à basse température, tandis que l'autre se singularise par la possibilité de mesurer les variations de l'aimantation en fonction de la température de façon très détaillée, au cours d'une dérive contrôlée extrêment lente de T. Cela permet de déterminer la dérivée dM/dT. (L'intervalle ΔT entre les points de mesure peut être de l'ordre de 0.01°K).

Dans le chapitre II, nous présentons des mesures systématiques de la susceptibilité superposée à l'aimantation, χ_{HF} (4,2°K), dans les alliages ferromagnétiques à base de nickel. La plupart des solutés qui forment une solution désordonnée avec le Ni, dans un domaine de concentration assez étendu, sont représentés dans nos mesures. Notre but a été de défricher ce domaine encore peu exploré et d'obtenir, si possible, une vision d'ensemble de l'effet des différents solutés sur une matrice de Ni, en ce qui concerne les densités d'états au niveau de Fermi, dont χ_{HF} dépend. A l'origine de cette démarche, il faut placer le rappel par Wohlfarth (1962) des prédictions du modèle itinérant : χ_{HF} n'est différent de zéro que si les densités d'états au niveau de Fermi sont différentes de zéro pour les deux directions de spin. Une motivation supplémentaire a été le désir de mettre en évidence une différence de comportement

entre les alliages dont l'aimantation suit la courbe de Slater-Pauling et ceux qui en dévient. Ces derniers peuvent présenter un niveau lié virtuel (Friedel 1958) au voisinage du niveau de Fermi, ce qui doit se manifester par un accroissement de χ_{HF}. Il reste à mentionner une troisième classe d'alliages : ceux qui suivent la courbe de Slater-Pauling pour les faibles concentrations puis s'en écartent progressivement. Les trois classes sont représentées dans nos mesures.

Le chapitre III, qui est le plus étendu, présente des mesures détaillées de l'aimantation en fonction du champ (0-69 kOe), de la température (1,5 - 200°K) et de la concentration sur un système particulier (Ni V). Néanmoins la méthode d'analyse des résultats que nous décrivons en détail dans ce chapitre, peut s'appliquer à toutes les substances faiblement magnétiques.

Le but recherché est l'appréciation quantitative du degré d'inhomogénéité magnétique des alliages, le test de l'applicabilité du modèle itinérant du faible magnétisme, la détermination des caractéristiques des amas magnétiques ; en un mot, la séparation des diverses contributions à l'aimantation.

Nous tenterons de répondre aux questions suivantes : quelle fraction des atomes de l'alliage est-elle contenue dans des amas magnétiques observables et quelle fraction constitue-t-elle un alliage relativement homogène, du point de vue magnétique ? Les amas sont-ils responsables de l'apparition du ferromagnétisme (Kouvel et al. 1970) ou ne jouent-ils qu'un rôle de "parasites" ?

CHAPITRE I

LES MESURES D'AIMANTATION

I-1- INTRODUCTION

La mesure de l'aimantation d'échantillons ferromagnétiques a fait de grands progrès durant la dernière décennie. L'amélioration des méthodes de mesure a été stimulée par la curiosité des chercheurs au sujet des variations - parfois infimes - de l'aimantation avec la température, le champ magnétique, la pression. La première nommée est la plus facile à déterminer - si l'on ose qualifier de faciles les mesures de Argyle et al.(1963) qui décèlent des variations relatives d'aimantation de 10^{-6} avec un échantillon de fer. La mesure est facilitée par le fait que l'échantillon - dont on fait varier à volonté la température - reste fixe par

rapport à la bobine qui détecte le flux. Par contre les mesures précises de la susceptibilité différentielle nécessitent un mouvement de l'échantillon et la détermination de la valeur absolue de l'aimantation pour chaque valeur du champ. En effet, il est très difficile de compenser efficacement l'effet d'une variation du champ sur les bobines de détection. A l'heure actuelle, les mesures les plus précises sont l'oeuvre de Rebouillat (1972) qui parvint à mesurer l'aimantation du nickel à mieux que 10^{-5} près, à 4.2°K. Auparavant Foner et al. (1969) étaient arrivés à de bons résultats (précision de $3-5 \times 10^{-4}$) par une méthode moins raffinée. Cette méthode, que nous comparons avec celle de Rebouillat au § 2.1, est celle que nous avons utilisée jusqu'ici. Nous disposons de deux magnétomètres: le premier permet de mesurer l'aimantation entre 1.4 et 4.2°K avec une précision qui atteint 3.10^{-5} (pour un échantillon de nickel); le second travaille entre 4.2 et 300°K. La précision est moins bonne (10^{-4}) pour ce dernier dispositif en raison de sa plus grande complexité mécanique. Il faut relever en passant qu'il est difficile de définir sans ambiguité la précision relative de la mesure. Elle dépend évidemment de la valeur de l'aimantation de l'échantillon. Il semble tout aussi illusoire d'indiquer la limite de sensibilité de l'appareillage, laquelle ne conditionne pas la reproductibilité de la mesure.

Les deux appareillages mentionnés ci-dessus ont l'avantage de mesurer précisément la variation de l'aimantation tant en fonction du champ que de la température. La variation thermique, passablement négligée jusqu'ici dans le cas des alliages, mériterait toutefois

d'être déterminée séparément, au moyen d'un appareillage très précis du type utilisé par Argyle et al. (1963). En effet, nous verrons que l'encombrement du système de détection de Rebouillat ne permet pas de lui adjoindre facilement un cryostat à température variable. D'autre part la méthode d'Argyle permet d'éviter deux écueils dont nous reparlerons : la grande précision exigée du mouvement de l'échantillon et le problème des images magnétiques, liées à ce même mouvement dans le cas où la source du champ magnétique est un solénoïde supraconducteur.

I-2 - DETAILS EXPERIMENTAUX

2-1 - Méthode de mesure de l'aimantation

Nous avons utilisé la méthode de Foner (1969) que nous comparons brièvement à celle de Rebouillat (1972). La première méthode est typiquement analogique; elle nécessite l'emploi d'un traceur "X-t". Un temps de dépouillement assez long vient donc s'ajouter au temps de mesure. La seconde méthode, par contre peut facilement être automatisée. Dans ces deux méthodes d'induction, on déplace lentement l'échantillon (quelques secondes) entre les centres de deux enroulements bobinés en sens opposés et branchés en série. En intégrant en fonction du temps la tension engendrée aux bornes du système par la variation du flux magnétique, on obtient une grandeur proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon.

Avec la méthode de Foner, l'incertitude de mesure liée aux fluctuations inévitables des positions d'arrêt est supprimée, car on donne à l'échantillon un mouvement périodique de course légèrement supérieure à la distance des centres (effectifs) des bobines. Le flux enregistré au cours du temps, présente donc un maximum lors des deux passages de l'échantillon par le centre d'une bobine. La figure 1 illustre le procédé de mesure de la variation maximum de flux $\Delta\Phi$ Cette grandeur est déterminée très précisément en soustrayant périodiquement de la tension de sortie de l'intégrateur une tension de compensation V_c et en enregistrant graphiquement la différence sur une échelle très sensible. Des relais dont la commande est couplée

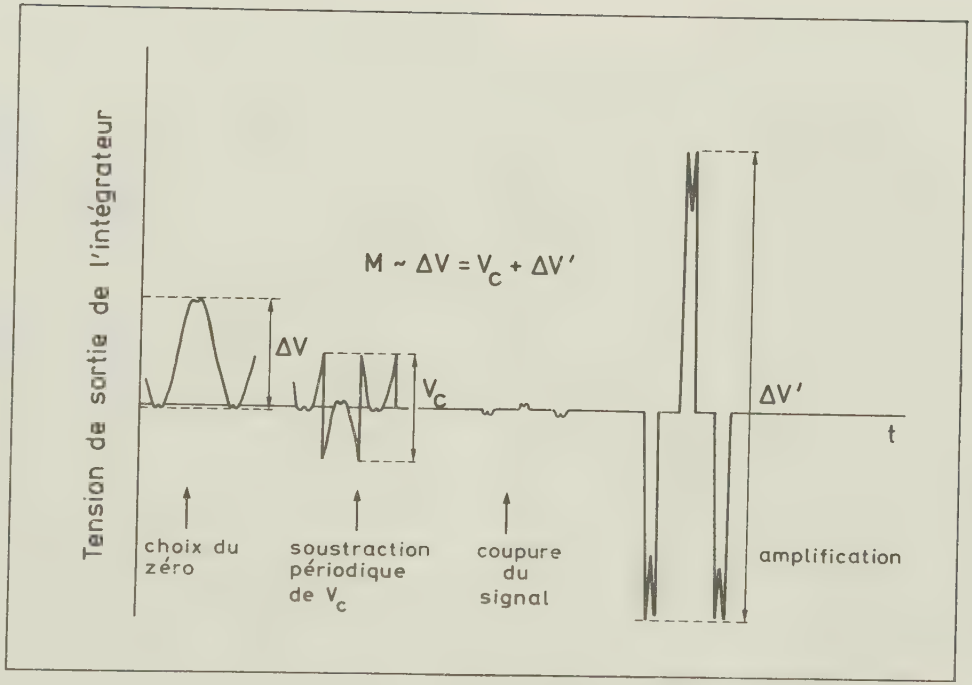


Fig. I-1. Principe de la mesure de l'aimantation par la méthode de Foner.

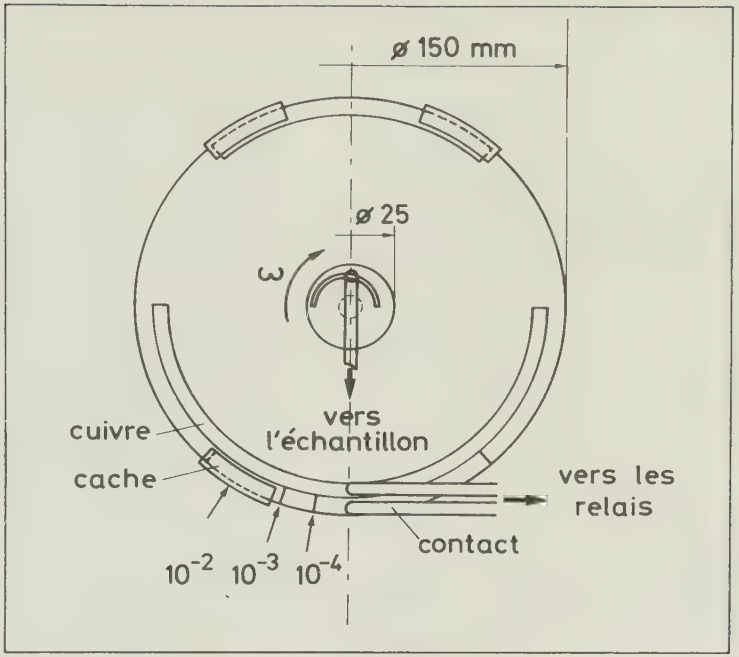


Fig. I-2. Couplage du mouvement de l'échantillon et de la commande des relais d'enclenchement. Les caches mobiles permettent de n'enregistrer qu'une fraction très faible du flux (10^{-2} ... 10^{-4}).

au mouvement de l'échantillon (figure 2) permettent de réaliser cette soustraction pendant une demi-période et d'éviter la saturation de l'enregistreur en coupant le contact dès que l'échantillon s'éloigne du centre des bobines. Le caractère sinusoïdal du mouvement de l'échantillon et le grand diamètre du disque de commande permettent de choisir facilement la fraction du signal ($\frac{\Delta\Phi}{\Phi} = 10^{-2}-10^{-4}$) qui sera enregistrée. Les fluctuations de la tension V_c, qui est fournie par une bonne source étalon (Hewlett Packard 740 B), sont de l'ordre de quelques p.p.m. si V_c est de l'ordre de 1 V. L'incertitude sur $\Delta V'$ provient en partie de la dérive de l'intégrateur, plus exactement des fluctuations de dérive au cours d'un cycle car une dérive régulière est sans effet sur la mesure. Pour réduire cette incertitude, il suffit d'enregistrer un nombre suffisant de cycles, pour autant que les conditions d'expérience le permettent (T et H stables).

La méthode de Rebouillat remplace l'intégrateur par un convertisseur tension-fréquence à sortie digitale (il existe depuis peu des appareils de ce type dont les performances dépassent celles des intégrateurs analogiques). Cette méthode réintroduit la difficulté liée aux positions d'arrêt de l'échantillon. Il est donc nécessaire de calculer et de construire très soigneusement les bobines de détection afin que l'écart moyen de la position d'arrêt induise une variation de flux négligeable (10^{-6} par exemple). Cette grande reproductibilité peut être anéantie - dans le cas où l'on utilise comme source de champ un solénoïde supraconducteur - par un phénomène d'"images magnétiques".

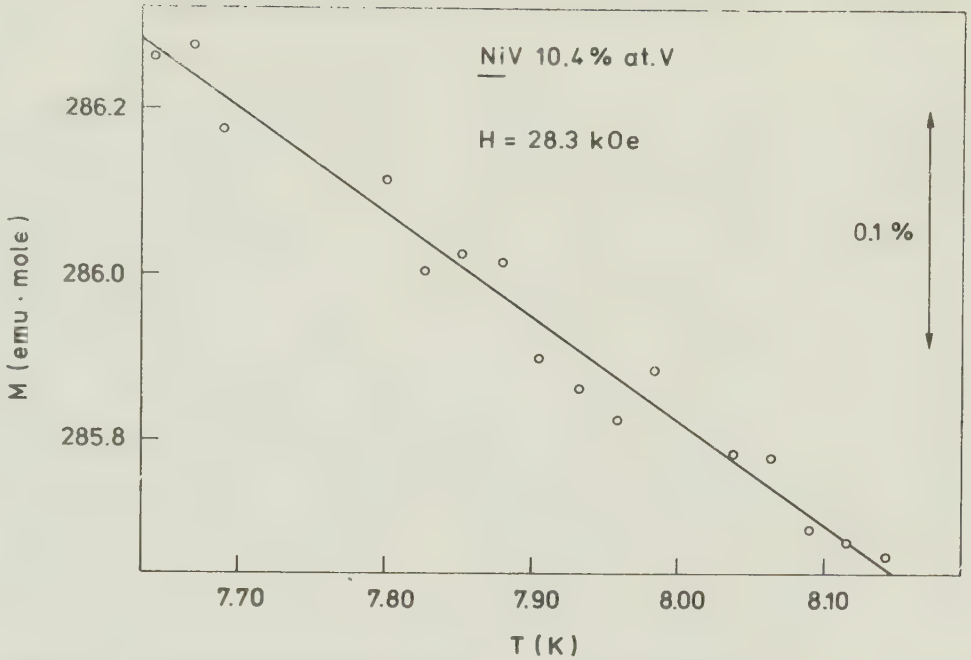


Fig. I-3. Variation thermique de l'aimantation dans un champ magnétique de 28.3 kOe. La mesure est effectuée au cours d'une dérive lente de T (0.05 K/min).

Cet effet résulte de la variation de champ magnétique créé au sein du milieu supraconducteur par le déplacement de l'échantillon. Rebouillat a étudié ce phénomène en détail. Il montre par le calcul et l'expérience que le signal parasite - qui résulte du réarrangement des tubes de flux - dépend du temps. Après un nombre suffisant d'oscillations consécutives de l'échantillon, la mesure de flux atteint une valeur limite bien déterminée. L'importance de l'effet dépend évidemment du moment magnétique de l'échantillon et de la distance entre la bobine de détection et l'enroulement supraconducteur. Il peut être fortement atténué par l'adjonction de bobines de compensation de diamètre aussi grand que possible, afin d'obtenir un bon couplage avec le milieu supraconducteur. Il est clair que cette amélioration n'est pas facilement réalisable si l'on veut travailler à température variable, ce qui nécessite l'usage d'un anticryostat et laisse peu d'espace pour les bobines de détection.

Au cours de nos mesures, nous avons aussi observé ce phénomène d'images magnétiques, en particulier durant les minutes qui suivent une variation importante du courant alimentant le solénoïde supraconducteur. Chaque fois que cela était nécessaire (mesures de faibles susceptibilités superposées à de grands moments magnétiques), nous avons systématiquement compté 10 cycles (environ 5 minutes) avant d'enregistrer le flux. Dans le cas des alliages faiblement ferromagnétiques l'effet des images magnétiques est négligeable. Lorsqu'on désire obtenir la surface M(H,T) le problème peut d'ailleurs être évité en

enregistrant continûment les oscillations du flux tout en faisant dériver lentement la température, à champ magnétique constant. En passant à la limite d'une variation très lente de T ($\sim$0,05 °K/min., figure 3), il est possible de déterminer la dérivée de l'aimantation à champ constant, une grandeur qui nous intéressera souvent dans la suite.

2-2 - Variation et mesure de la température

Notre magnétomètre à température variable (figure 4) est constitué essentiellement d'un "bloc de cuivre" en contact avec le bain d'hélium par l'intermédiaire d'un gaz d'échange (He; $p \sim 10^{-2}$-10^{-3} mmHg) et muni d'un chauffage (enroulement non inductif). Le"bloc" comprend plusieurs éléments en contact entre eux : l'élément de chauffage, le corps des bobines de détection et le porte échantillon, tous en cuivre. Le contact thermique entre l'échantillon mobile et le corps des bobines est assuré par de l'hélium gazeux, à la pression atmosphérique, qui baigne l'échangeur de chaleur ("mousse" de filament de cuivre). Ce contact thermique est excellent, ainsi qu'en témoigne la figure 5 : même lors d'un chauffage rapide, la température de l'échantillon, T_2, suit fidèlement celle de l'élément de chauffage, T_1. Si dT_1/dt = 0,1°K/min, $T_1 = T_2$ au centième de degré près ; à plus forte raison $dT_1/dt = dT_2/dT$, lors d'une variation linéaire de T_1 en fonction du temps t.

Au cours des mesures d'aimantation, seule T_1 est déterminée, au moyen d'un thermocouple Au-Fe - chromel donnant une tension de l'ordre de 15 µV/°K.

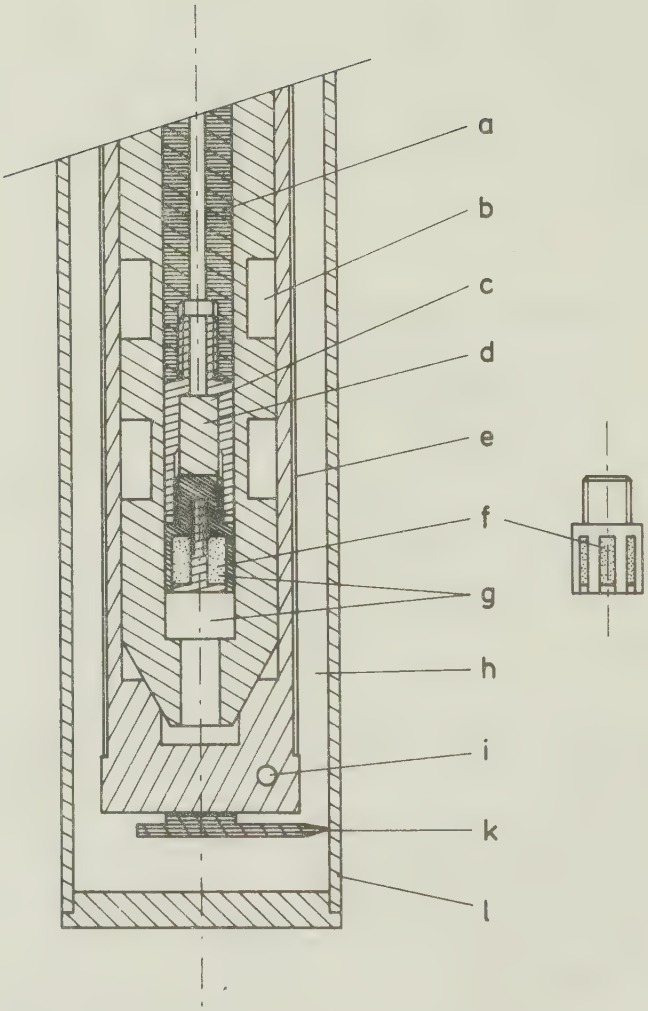


Fig. I-4. Magnétomètre à température variable.
Explication des signes à la page suivante.

Figure I - 4 Explication des signes

a	Cylindre ajusté $\pm$ 0.01 mm ("canevasite")
b	Bobine de détection
c	Echantillon
d	Emplacement du thermocouple no.2
e	Enroulement non inductif (chauffage)
f	Echangeur de chaleur (filament Cu)
g	Gaz d'échange (He, p_{atm})
h	Gaz d'échange (He, $p \simeq 10^{-2}$ Torr)
i	Thermocouple no.1
k	Guide
l	Paroi à 4.2 K (Cu)

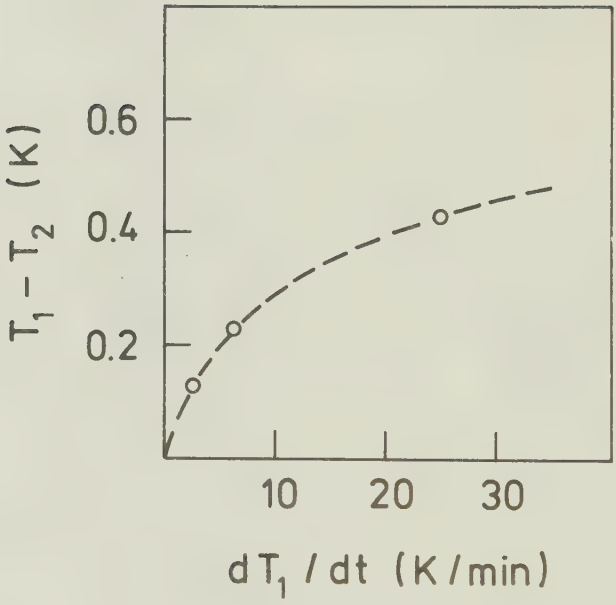


Fig. I-5. Différence de température entre l'échantillon et le bloc de chauffage, en fonction de la vitesse de chauffage.

Ce même thermocouple fournit le signal d'entrée d'un régulateur de température (Oxford Instruments G92 WS) lorsque des mesures à température fixe sont entreprises. La température peut être stabilisée à mieux que $\pm$ 0.05°K. A basse température, la puissance dissipée entraîne une évaporation presque négligeable du bain d'hélium (quelques cm^3/h), pour autant que la pression du gaz d'échange soit suffisamment faible ($\sim 10^{-2}$ mm Hg). La consommation atteint environ 1 ℓ/h lorsque l'échantillon est porté à 300°K.

Pour travailler à des températures comprises entre 1.45 et 4.17°K nous utilisons un magnétomètre plongé directement dans le bain d'hélium. Dans ce cas, nous stabilisons la température en réglant la pression de vapeur sur le bain.

2-3 - Le champ magnétique

Le solénoïde supraconducteur tel que nous l'utilisons (alimentation en série des deux enroulements qui le composent) fournit un champ maximum de 70 kOe (2.02 kOe/A). Le champ est homogène à 1 % près à l'intérieur d'une sphère de 3 cm de diamètre. La course de l'échantillon étant de 2 cm, la variation du champ n'est pas négligeable mais elle reste sans effet sur nos mesures pour autant que le système de bobines de détection soit bien centré. Si la disposition des bobines n'était pas symétrique, les courants de Foucault dans l'échantillon induiraient un flux parasite, proportionnel à sa conductivité.

2-4 - Les échantillons et leur préparation

Nos échantillons sont pour la plupart de forme cylindrique, avec un rapport de 1:2 entre le diamètre et la longueur (10 mm). Le champ démagnétisant joue toujours un rôle mineur, soit qu'il ne varie pas avec le champ extérieur comme dans les mesures de susceptibilité en champs élevés, soit que, dans le cas des alliages faiblement magnétiques, il reste bien plus faible que l'incertitude sur le champ extérieur créé par le solénoïde supraconducteur ($\pm$ 40 Oe). La variation du champ au sein de l'échantillon peut donc être totalement négligée.

Le nickel utilisé pour la préparation des alliages (Johnson et Matthey 99.999 %) contient environ 7 ppm d'impuretés indésirables (Fe) - une proportion que l'adjonction d'un soluté moins pur, du vanadium, par exemple, ne modifie pas sensiblement, en raison de la faible concentration de celui-ci. La fusion des constituants a lieu dans des creusets d'alumine de haute pureté (99.5 % Al_2O_3), sous une pression réduite à 10^{-5} mm Hg. Tant le chauffage par induction que la coulée dans un creuset de cuivre massif assurent au lingot une bonne uniformité: le profil de concentration est le même partout et sa périodicité est très faible ($\sim$ 50 µ). Le traitement d'homogénéisation qui suit se compose d'un recuit à 1050°C, d'une durée de 25-75 h, entrecoupé si nécessaire de martèlements à chaud et aboutissant à la trempe du lingot dans l'eau courante. Après le tournage la surface des échantillons est attaquée à l'acide nitrique.

CHAPITRE II

SUSCEPTIBILITE EN CHAMPS ELEVES D'ALLIAGES FERROMAGNETIQUES A BASE DE NICKEL

II-1 - INTRODUCTION

La susceptibilité en champs élevés, χ_{HF}, des métaux et alliages ferromagnétiques dépend des densités d'états électroniques au niveau de Fermi et des interactions entre les électrons. Bien qu'elle ne représente que la moyenne des réponses des atomes individuels lorsque les effets d'environnement sont importants, on peut espérer en tirer quelques renseignements sur la structure électronique des alliages.

Ce n'est que récemment que les mesures d'aimantation ont atteint une précision suffisante pour permettre la détermination de χ_{HF} et de ses variations. Les mesures de la variation $d\bar{\mu}/dc$ du moment magnétique moyen avec la concentration d'impureté peuvent quelquefois être

révisées par la même occasion. C'est sur ces valeurs de $d\bar{\mu}/dc$ et sur les mesures de diffraction neutronique, de chaleur spécifique, de résistivité, pour ne pas toutes les citer, que se sont appuyées les tentatives d'explication des variations d'aimantation. Les idées de Friedel (1958) sont bien connues et ont suscité de nombreux travaux (Kanamori, 1965, Campbell et Gomes, 1967).

Il apparaît que les mécanismes qui entraînent une variation d'aimantation peuvent être fort différents suivant la nature de l'impureté. En particulier, l'apparition d'états liés virtuels au sommet de la bande d lorsque le potentiel de l'impureté est suffisamment répulsif peut avoir une influence sur la susceptibilité. C'est ce qui nous a incités à comparer, dans les alliages à base de nickel, l'effet de solutés aussi différents que V, Cr, Mo, W d'une part et Cu, Au, Ga, Al, Si, Ge d'autre part.

Tous ces solutés, le chrome mis à part, provoquent une variation de susceptibilité qui ne dépend apparemment que du moment magnétique moyen de l'alliage. Ce résultat quelque peu surprenant peut s'expliquer par la réponse de la matrice de nickel à la perturbation magnétique des atomes proches voisins de l'impureté. Dans un modèle imaginé par Low (1969) cette perturbation, indépendamment de son origine, induirait une perturbation secondaire dans un rayon de l'ordre de 5 Å autour de l'impureté.

La susceptibilité plus élevée des alliages Ni Cr pourrait provenir de la présence d'un état lié virtuel très près du niveau de Fermi. Il serait intéressant de

compléter notre étude par des mesures sur Ni Ru et Ni Os. Ces alliages contiennent les solutés de la seconde et de la troisième période pour lesquels on peut s'attendre à voir émerger les états liés virtuels au niveau de Fermi. D'après l'effet de période signalé par Demangeat et Gautier (197o) ce passage aurait lieu pour une différence de valence entre les constituants d'autant plus faible que l'impureté est plus lourde.

Les alliages avec les solutés "presque ferromagnétiques" Rh, Pd et Pt atteignent des susceptibilités très élevées et forment une classe à part ; nous n'avons mesuré la susceptibilité que dans Ni Pd. Quelques mesures sur le système Ni Mn seront brièvement commentées et comparées avec les résultats plus connus de Ni Fe (Wohlfarth 1975).

II-2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

2-1 - Généralités

La susceptibilité χ_{HF} superposée à l'aimantation à saturation a été mesurée à la température de 4.2°K. Elle est définie par la partie rectiligne de la courbe d'aimantation, au-dessus d'un champ magnétique interne H_s suffisamment élevé pour que la saturation effective soit atteinte. Rebouillat (1972) indique une valeur de H_s de 20 kOe dans le cas du nickel monocristallin, indépendamment de l'orientation du cristal. Dans notre échantillon de nickel polycristallin, nous observons une variation linéaire de l'aimantation au-dessus de cette même valeur du champ tandis que Rebouillat dans ce cas, n'observe de saturation effective qu'au-dessus de 43 kOe. La différence pourrait provenir de la dimension des grains, car les échantillons sont tous deux des barreaux de pureté 99.999 % de la maison Johnson et Matthey. Quant aux valeurs obtenues pour la faible susceptibilité superposée, elles concordent aux incertitudes près, ce qui constitue un bon test de notre appareillage, beaucoup moins "sophistiqué" que celui de Rebouillat.

Nickel : T = 4.2 K :

Rebouillat : $\chi_{HF} = 1.14\ (\pm\ 0.02) \times 10^{-4}$

Nos mesures : $\chi_{HF} = 1.10\ (\pm\ 0.05) \times 10^{-4}$

L'anisotropie magnétocristalline diminue rapidement lorsque croît la concentration des alliages à base de nickel. Un faible champ interne, de l'ordre

du kOe, suffit à assurer la saturation d'un alliage faiblement magnétique "homogène" du genre $Ni_{0.9}\ Cr_{0.1}$.

L'étude des alliages faiblement magnétiques fait l'objet du chapitre III. Nous anticipons quelque peu en précisant la définition de χ_{HF} dans un tel alliage : la figure 1 montre, dans le cas des alliages Ni Cr, une courbure des isothermes qui apparaît progressivement lorsque la concentration du soluté augmente. Il ne s'agit pas là d'un phénomène de saturation, au sens habituel, mais d'une variation de l'aimantation intrinsèque. La susceptibilité $\chi_{HF} = dM/dH$ dépendant du champ H, il est clair que la seule valeur caractéristique est celle désignée par χ_o, que χ prend en champ nul. Cette valeur se détermine aisément en reportant le carré de l'aimantation, M^2, en fonction du rapport H/M, car la forme des isothermes s'exprime, dans le formalisme du faible ferromagnétisme, par la relation

$$M^2(H) = M_o^2 \quad (1 + 2\,\chi_o \frac{H}{M(H)})$$

pour autant que $T \ll T_c$.

Ce comportement ne s'observe que dans les alliages suffisamment homogènes magnétiquement, ainsi que le démontre la figure 2 qui confronte les "tracés d'Arrott", M^2 vs. H/M, de deux alliages d'homogénéité différente. Il est clair que χ_o est assez mal déterminé dans le cas de l'alliage Ni Au. La valeur de χ_o

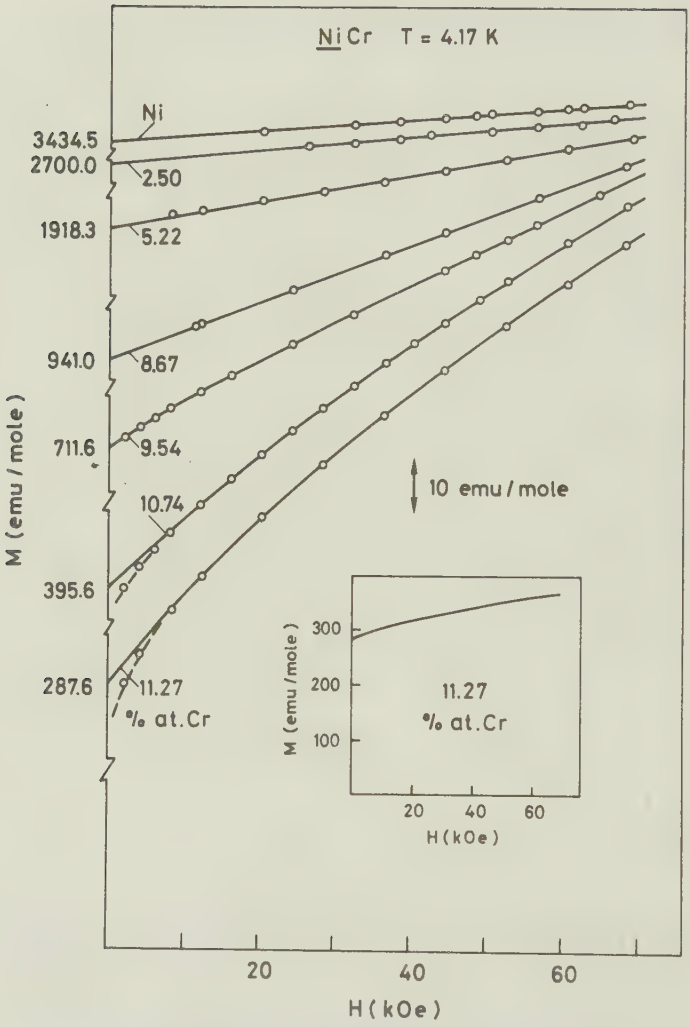


Fig. II-1. Variation de l'aimantation d'une série d'alliages NiCr, à 4.17 K, en fonction du champ magnétique.

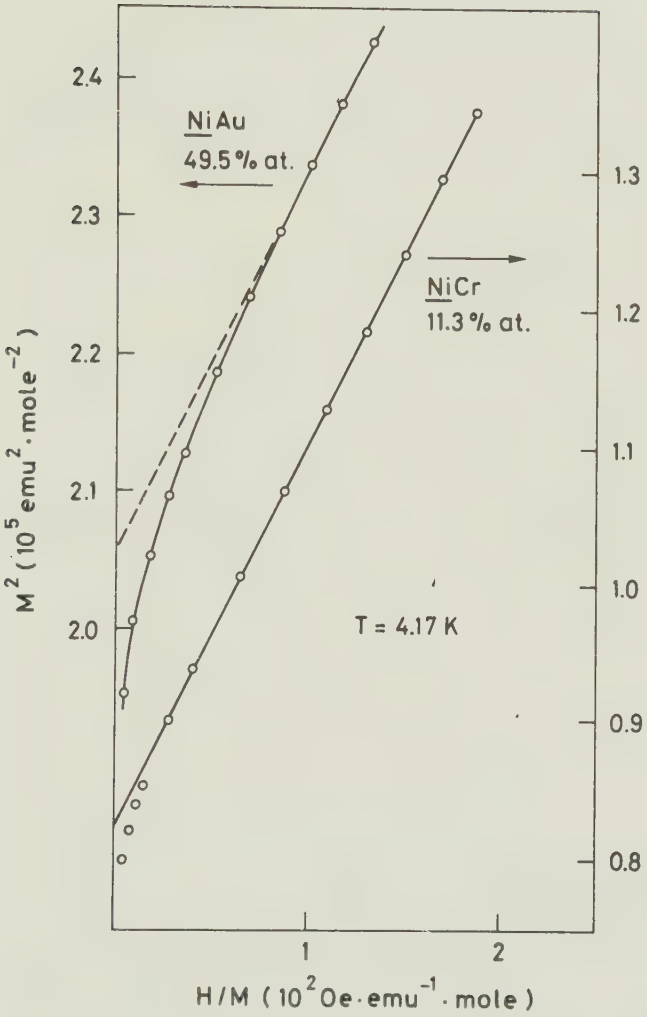


Fig. II-2. Tracés d'Arrott, M^2 en fonction de H/M, à 4.17 K, de deux alliages faiblement magnétiques d'homogénéité différente.

obtenue pour l'alliage Ni Cr 11.3 % at. au moyen du tracé d'Arrott se retrouve sur la figure 1 : c'est la pente initiale de la courbe en trait plein. L'ordonnée à l'origine, M_o, est également déterminée grâce au tracé d'Arrott.

2-2 - Alliages de nickel avec (V, Mo, W) et(Au, Al, Ga, Si, Ge).

L'ensemble des mesures de χ_{HF} est présenté sur la figure 3 en fonction de la concentration du soluté, ce qui permet de repérer les concentrations critiques de disparition du ferromagnétisme.

A quelques exceptions près (Cu, Cr, Pd) toutes les mesures viennent se regrouper sur une courbe unique lorsqu'on les représente en fonction de l'aimantation moyenne par atome d'alliage (Figure 4). Les susceptibilités d'alliages aussi différents que Ni Mo, Ni Au et Ni Si se superposent de manière frappante. (La figure 5, à plus grande échelle, révèle toutefois une croissance un peu plus rapide de χ_{HF} dans les alliages Ni V peu concentrés).

Il n'en va pas de même lorsque, en supposant que les atomes de soluté ne contribuent ni à l'aimantation, ni à la susceptibilité, on ramène ces deux grandeurs à leurs valeurs par atome de nickel (Fig. 6) : les courbes correspondant aux différents solutés s'écartent alors les unes des autres en proportion de l'écart des concentrations critiques.

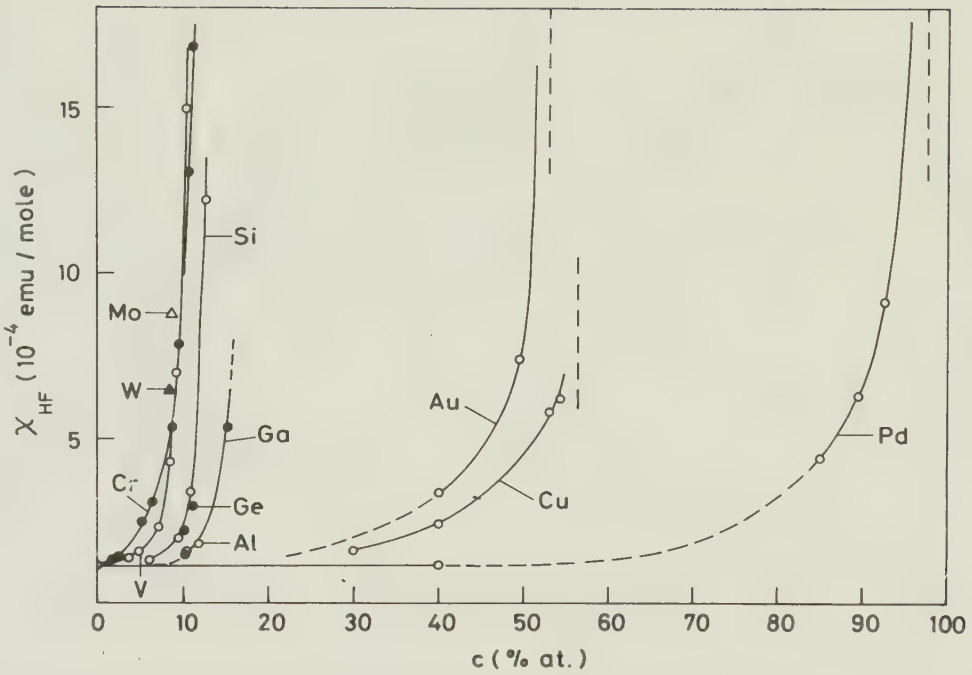


Fig. II-3. Variation de la susceptibilité en champs élevés, χ_{HF}, d'alliages à base de nickel, en fonction de la concentration du soluté. (T=4.17 K).

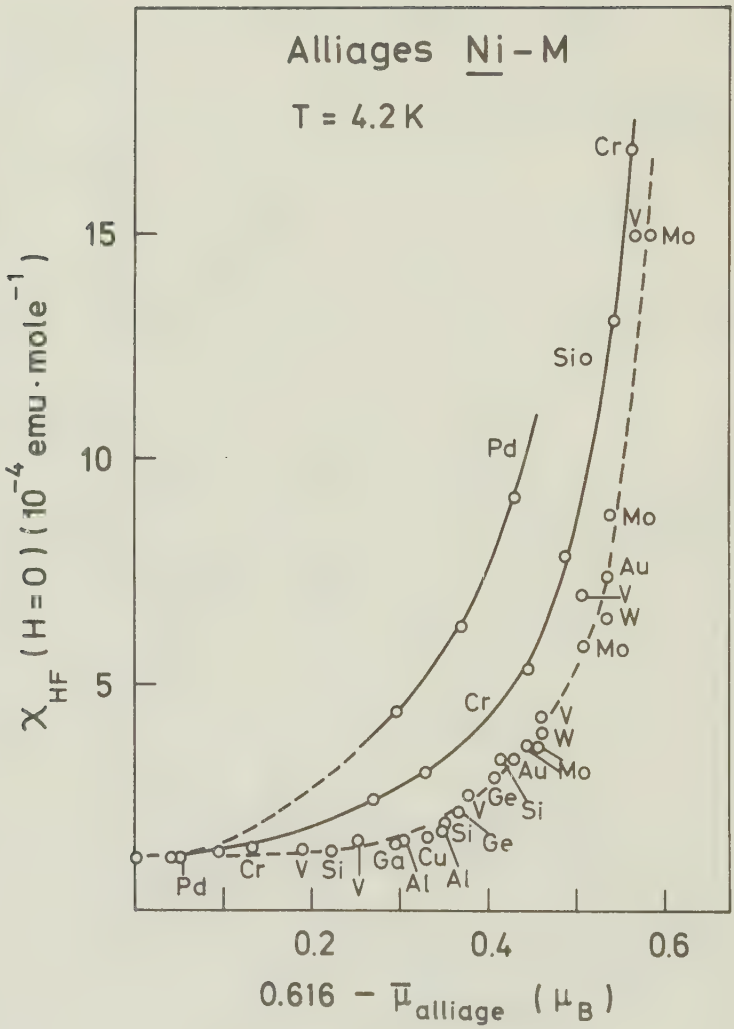


Fig. II-4. La susceptibilité en champs élevés, χ_{HF}, d'alliages à base de nickel, mise en relation avec le moment magnétique moyen par atome d'alliage, $\bar{\mu}$.

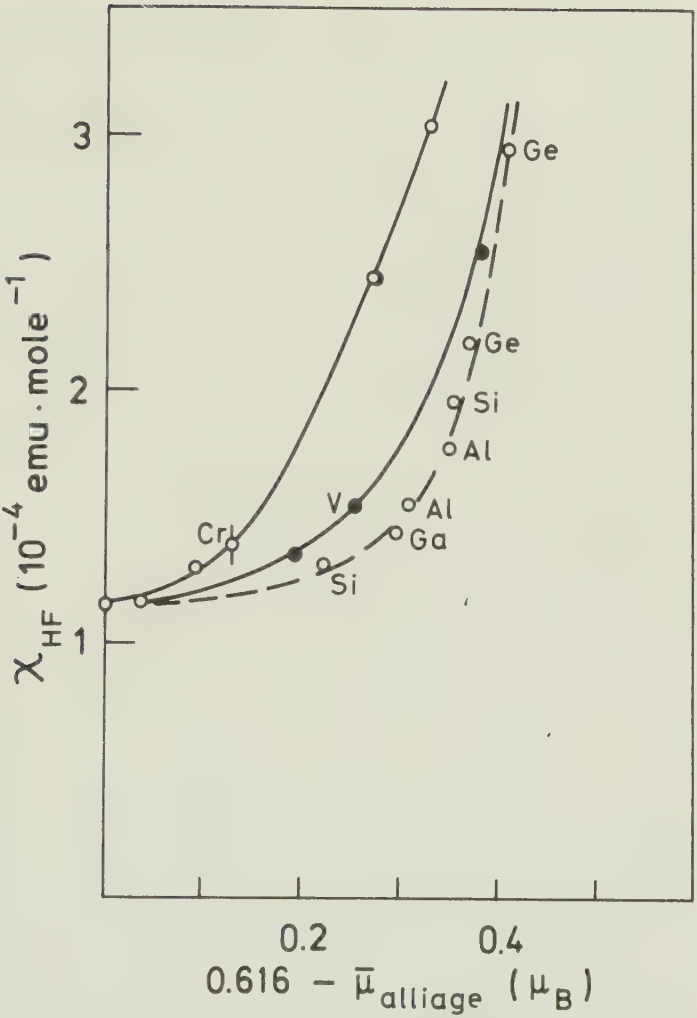


Fig. II-5. Amplification de la figure II-4, dans le domaine des faibles concentrations. Le double point (NiCr, abcisse 0,28 μ_B) correspond à deux alliages distincts.

Les points de Ni Au et Ni Si se trouvent rejetés au-dessus des autres. Il faut remarquer que les alliages du genre Ni V, pour lesquels l'hypothèse ci-dessus ne se justifie pas, sont si peu concentrés que le passage à la représentation de la figure 6 ne les affecte pas beaucoup.

La comparaison des figures 3, 4 et 6 peut suggérer que, dans nos alliages, les atomes du soluté aussi bien que ceux du solvant contribuent à la susceptibilité. Cette proposition entre évidemment en conflit avec l'idée généralement admise que les couches d de l'impureté sont complètement remplies dans le cas des solutés Cu, Au, Zn, etc., ce qui contribue à assurer la neutralité locale de l'alliage.

Le modèle de Low (1969) des alliages dilués fait la distinction entre l'impureté, ses proches voisins et une sphère d'influence de plus de 10 Å de diamètre. A l'intérieur de cette sphère, les mesures de diffraction neutronique révèlent une perturbation magnétique dont l'intensité décroît presque linéairement avec la distance. Cette perturbation serait la conséquence de la perte d'aimantation des premiers voisins de l'impureté mais ne s'accompagnerait pas d'une variation de charge appréciable, l'écran électrostatique étant concentré sur l'impureté et son voisinage immédiat : c'est simplement le transfert d'un certain nombre de trous dans la bande "spin ↑ " qui ferait diminuer le moment magnétique. Low suggère que cette perturbation ne dépend pas de la nature du soluté mais constitue une réponse caractéristique de la matrice de nickel. C'est ainsi qu'il interprète la corrélation entre l'accroissement de la susceptibilité χ_{HF} et la diminution d'aimantation, révélée par des mesures effectuées indépendamment de notre travail par Gardner et Smith, sur les alliages Ni Cr

et Ni Si (non publié). L'examen de la figure 4 montre toutefois que c'est dans le domaine des faibles concentrations, là où il devrait s'appliquer, que le modèle est le moins bien vérifié, du moins en ce qui concerne les alliages Ni Cr et Ni Si que nous venons de mentionner.

Il faut remarquer que pour des concentrations d'impureté plus élevées, pour lesquelles les susceptibilités d'un grand nombre d'alliages se superposent sur la figure 4, la distinction entre les premiers voisins de l'impureté et la sphère d'influence qui les entoure devient plus délicate, en raison de la promiscuité croissante des atomes. A titre d'exemple, la figure 7 représente un alliage imaginaire contenant 3,7 % at. d'impuretés. Le solvant et le soluté sont disposés sur un réseau cubique simple de constante 2 Å. Les sphères d'influence de 5 Å de rayon s'interpénètrent fortement. Il est donc bien concevable, à partir d'une concentration d'impureté d'environ 5 %, que la perturbation des atomes de Ni soit assez uniforme, même dans un alliage désordonné à structure cubique faces centrées.

Revenons à la figure 4 qui montre que, pour la plupart des alliages, la susceptibilité n'augmente que très faiblement tant que l'aimantation moyenne par atome reste supérieure à environ 0,3 μ_B. Une légère augmentation de la susceptibilité orbitale χ_L des électrons 3d, qui est la seule contribution appréciable à χ_{HF}, à part la susceptibilité de Pauli, χ_S n'est pas à exclure dans certains alliages. χ_L dépend du produit du nombre des états occupés et inoccupés, dans chaque demi-bande. Les mesures de susceptibilité paramagnétique

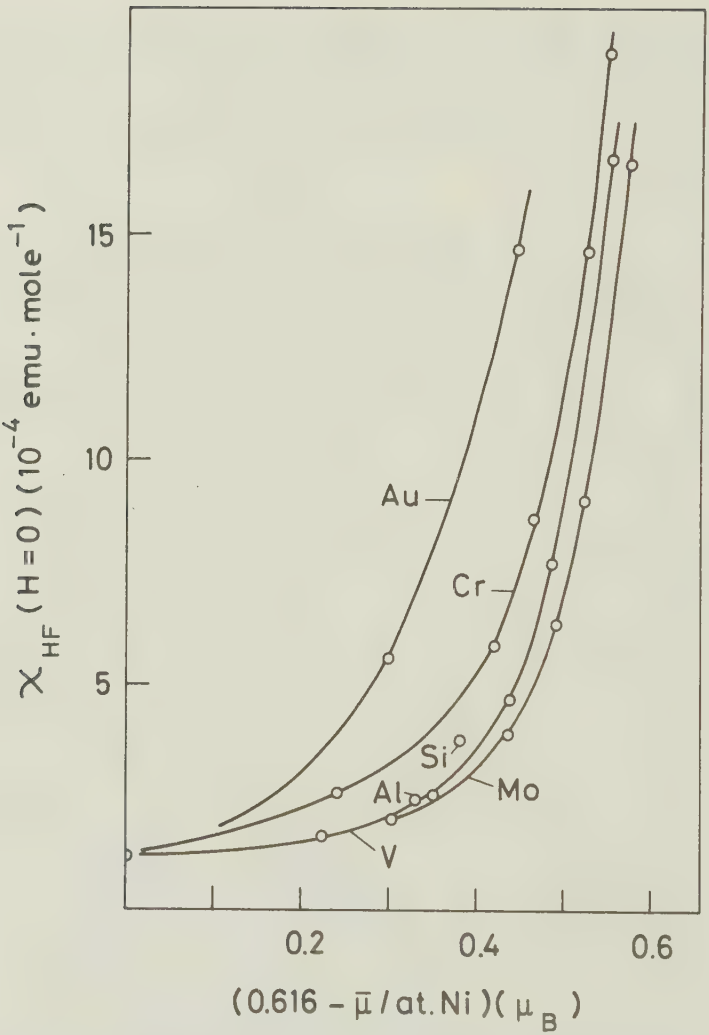


Fig. II-6. La susceptibilité en champs élevés, χ_{HF}, mise en relation avec le moment magnétique moyen par atome de nickel, si μ=0 sur les sites du soluté.

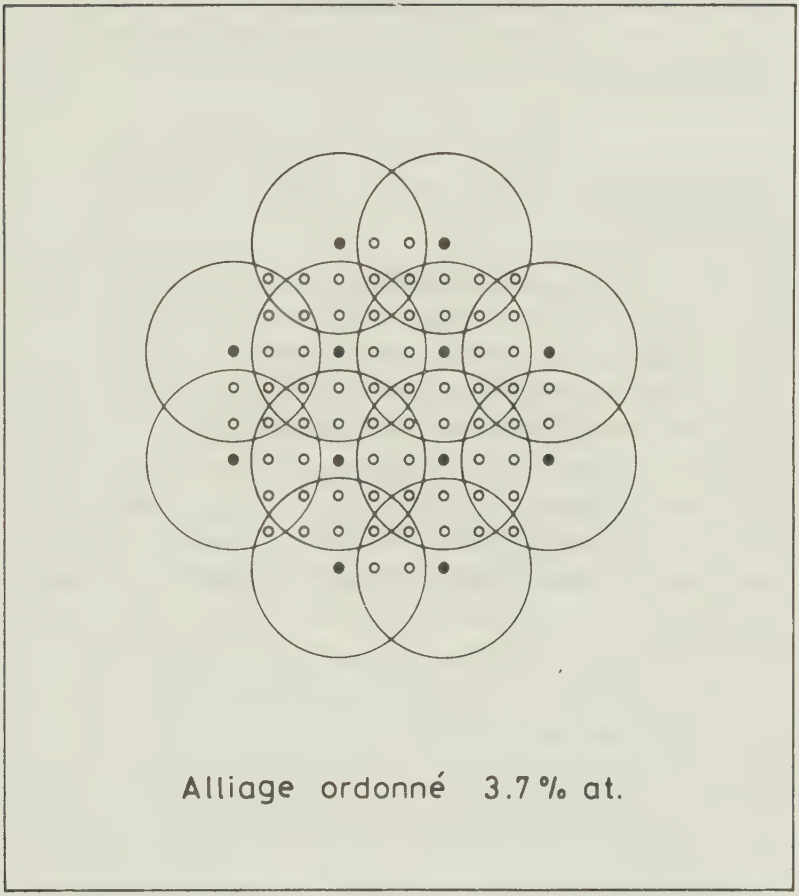


Fig. II-7. Illustration du recouvrement des "zones d'influence" des atomes de soluté, dans un alliage de concentration relativement faible.

de Bölling (1968) sur Ni V à haute température permettent d'isoler un terme χ_c, indépendant de T, et attribué à la susceptibilité orbitale. Ce terme augmente avec la concentration de vanadium :

$$\frac{d\chi_c}{dc} \geqslant 3 \times 10^{-4} \text{ emu.mole}^{-1}$$

Rappelons que, dans le nickel pur, la susceptibilité orbitale est estimée à $0{,}8 \times 10^{-4}$ emu/mole environ. La contribution χ_S y est donc très petite, ce qui s'explique par la très faible densité d'états $N\uparrow(\varepsilon_F)$, de la bande "spin $\uparrow$" au niveau de Fermi.

Dans le cas des alliages Ni Cu, -Au, -Si, -Al, -Ga, -Mo, -W et même Ni V, au vu de la faible variation initiale de χ_{HF}, il est difficile d'admettre que des trous d soient transférés dans la bande $\uparrow$ du nickel et que $N\uparrow(\varepsilon_F)$ augmente de façon appréciable.

Dans le cas d'un métal pur, on établit facilement l'expression de la susceptibilité de Pauli dans l'état ferromagnétique (Wohlfarth, 1962)

$$\chi_S = \left[4\,\mu_B^2 \left(\frac{1}{N\uparrow(\varepsilon_F)} + \frac{1}{N\downarrow(\varepsilon_F)} + \frac{\partial^2 W_{e-e}}{\partial M^2} \right) \right]^{-1}$$

où W_{e-e} représente l'énergie d'interaction entre les électrons.

Il est clair que χ_S s'annule si $N\uparrow$ ou $N\downarrow$ est nulle au niveau de Fermi, ce qui correspond au fait qu'aucun réajustement des populations des demi-bandes "spin$\uparrow$ " et "spin$\downarrow$ " n'est possible lors de l'application d'un champ magnétique, à T = o.

Les densités d'états aussi bien que l'énergie d'interaction sont difficile à calculer dans un alliage concentré : la périodicité parfaite du cristal disparaît au profit d'un état désordonné où les effets d'environnement jouent un rôle important. Des calculs détaillés de la structure électronique des alliages ferromagnétiques n'ont pas encore été effectués. Ils pourraient se placer dans le prolongement de travaux tels que celui de Brouers et al.(1975), appliqué par Van der Rest et al. (1975) à des alliages paramagnétiques de métaux de transition. Il s'agit d'une extension de la théorie dite du potentiel cohérent (C.P.A.) par introduction des effets d'environnement. Cette théorie permet de calculer la susceptibilité locale sur les sites atomiques.

2-3 - Alliages Ni Cu et Ni Pd

Nous réunissons dans ce paragraphe quelques remarques au sujet de deux systèmes fort différents l'un de l'autre. Ils s'écartent tous deux du comportement "type" symbolisé par la courbe traitillée de la figure 4.

Si, par souci de clarté, les résultats des alliages Ni Cu ne sont pas représentés sur la figure 4, il est facile de se convaincre, au moyen de la figure 3,

que pour une même aimantation spécifique, leur susceptibilité est nettement plus faible que celle des autres alliages. Il apparaît par exemple que

$$\frac{\chi(\underline{Ni}\ Cu) - \chi(Ni\ pur)}{\chi(\underline{Ni}\ Au) - \chi(Ni\ pur)} \simeq 0,5$$

Cette réduction de la susceptibilité peut être mise en parallèle avec l'étendue anormalement faible de la perturbation magnétique engendrée par le cuivre dans le nickel, telle que la révèlent les mesures de diffraction neutronique de Cable et al. (1969). Par ailleurs, ces alliages présentent une lacune de miscibilité à basse température ($T < 300°C$ pour 50 % Cu) qui a suscité une controverse nourrie au sujet de son influence sur l'ordre à courte distance dans les alliages trempés à haute température.

D'après Moss (1969), en raison de la vitesse de diffusion ridiculement faible des atomes au-dessous de 400°C, il ne faut pas s'attendre à observer une décomposition au microscope dans un alliage qui n'aurait pas été recuit vers 300°C pendant quelques années ! Néanmoins, un recuit à cette température pendant une semaine environ provoque des changements très importants de la variation thermique de la résistivité (Kaluzna 1976). Il est donc difficile de ne pas faire le rapprochement entre la forte inhomogénéité magnétique des alliages Ni Cu et l'existence d'une lacune de miscibilité.

Quant aux alliages Ni Pd, de même que les Ni Pt (Besnus et al. 1972, Beille et al. 1974) et les Ni Rh (Donzé 1969), ils possèdent des susceptibilités χ_{HF} très élevées (figure 4). Ces grandes valeurs semblent liées au caractère "presque ferromagnétique" des solutés. Il n'y a toutefois pas de rapport direct entre le "facteur de Stoner" - décrivant la susceptibilité paramagnétique augmentée d'un soluté - et la valeur plus ou moins élevée de χ_{HF}, pour une aimantation spécifique donnée : c'est dans le système Ni Pt qu'on rencontre les susceptibilités les plus élevées. Des calculs ont été effectués avec un certain succès, dans le modèle C.P.A., pour les alliages Ni Pt et Ni Pd (Kato et Shimizu 1972). Au moyen de deux paramètres ajustables ces auteurs parviennent à reproduire l'allure de la susceptibilité dans les domaines paramagnétique et ferromagnétique. Leur modèle ne fait toutefois pas intervenir les effets d'environnement qui sont importants, du moins dans les alliages Pd Ni dilués. L'importance des paires de Ni y a été soulignée par Edwards et al. (1975) qui présentent un calcul de l'aimantation basé sur la théorie de Landau des transitions de phase. Les prévisions théoriques font encore défaut dans le domaine de concentration correspondant aux figures 3 et 4 ($c_{Pd} \sim 40 - 90$ % at).

2-4 - Alliages Ni Cr

Ces alliages se distinguent des autres, sur la figure 4, par une augmentation beaucoup plus rapide de χ_{HF}, ce qui suggère que la densité d'états dans

la bande "spin↑ " augmente avec la concentration d'impureté.

Dans le modèle de Friedel la charge Z^{σ} déplacée par l'impureté pour une direction de spin donnée se déduit de la différence de valence Z entre les constituants et de la variation de moment magnétique par l'impureté $d\bar{\mu}/dc$. Plus précisément :

$$Z^{\uparrow} + Z^{\downarrow} = Z$$

$$Z^{\uparrow} - Z^{\downarrow} = d\bar{\mu}/dc$$

Il importe donc de connaître $d\bar{\mu}/dc$ avec précision. Nous avons constaté une certaine dispersion des valeurs attribuées à cette grandeur dans la littérature, ce qui tient généralement au domaine de concentration utilisé pour sa détermination.

En mesurant soigneusement l'aimantation d'alliages dilués, nous sommes arrivés à la conclusion que $d\bar{\mu}/dc$ varie légèrement avec la concentration dans les alliages Ni Cr et Ni V (figure 8). Les valeurs de $\bar{\mu}$ que nous utilisons sont déduites sans ambiguïté de l'extrapolation en champ interne nul de la partie rectiligne des courbes d'aimantation (en champs élevés). Chaque point de la figure 8 représente en fait la pente d'un segment de droite joignant deux points $\bar{\mu}(c)$ voisins. La probabilité qu'une quelconque erreur de mesure conduise à une variation régulière de $d\bar{\mu}/dc$ est si faible que cette variation semble bien établie.

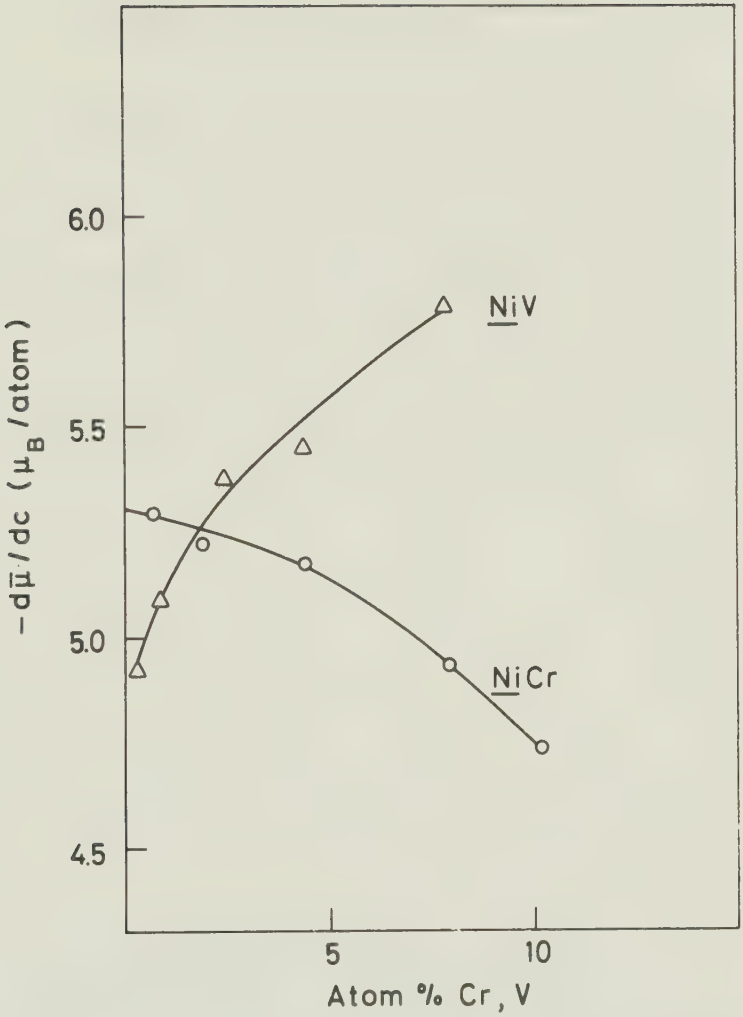


Fig. II-8. La variation de $d\bar{\mu}/dc$ dans les alliages NiCr et NiV, en fonction de la concentration.

Les mesures de Bölling (1968) conduisent également à une augmentation de $d\bar{\mu}/dc$ avec la concentration de vanadium, bien que ses valeurs croissent un peu moins rapidement que les nôtres en raison de l'extrapolation en champ infini qui, à notre avis, lui fournit des valeurs de $\bar{\mu}$ de moins en moins correctes à mesure que χ_{HF} augmente.

Il faut remarquer que lorsque les alliages ne sont pas extrêmement dilués, rien n'oblige $\bar{\mu}$ à varier linéairement avec c.

La figure 8 permet de déterminer les valeurs de $d\bar{\mu}/dc$ pour c = o :

$\underline{Ni}$ Cr : $\left(d\bar{\mu}/dc\right)_{c=o} = (-5,3 \pm 0.1)\ \mu_B/at.$

$\underline{Ni}$ V : $\left(d\bar{\mu}/dc\right)_{c=o} = (-5,0 \pm 0.1)\ \mu_B/at.$

Dans le cas de $\underline{Ni}$ V, nous obtenons donc :

$$Z\uparrow + Z\downarrow = -5$$

$$Z\uparrow - Z\downarrow = -5$$

Il s'ensuit que $Z\uparrow = -5$ et $Z\downarrow = o$. Le potentiel répulsif du V est donc suffisant pour que les états liés virtuels soient tous situés au-dessus du niveau de Fermi.

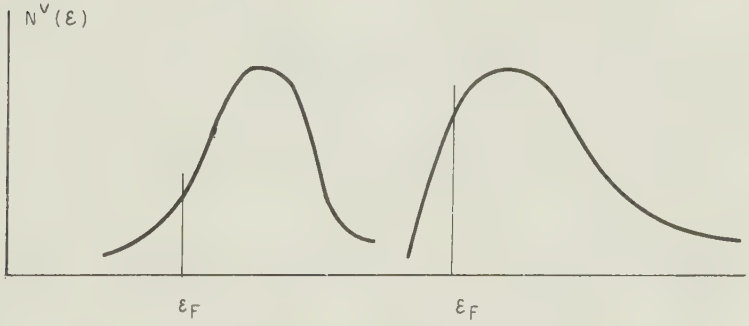
Par contre, dans le cas de Ni Cr

$$Z\uparrow + Z\downarrow = -4$$

$$Z\uparrow - Z\downarrow = -5{,}3$$

Il faudrait avoir $d\bar{\mu}/dc = -6$ - la valeur mesurée dans Ni Mo et Ni W - pour obtenir $Z\uparrow = -5$. Dans Ni Cr, la valeur anormalement faible de $d\bar{\mu}/dc$ entraîne que $Z\uparrow = -4{,}65$ et $Z\downarrow = +0{,}65$.

La densité d'états $N^v(\varepsilon)$ associée aux états liés virtuels est donc non nulle à ε_F mais sa valeur pour cette énergie ne devrait pas être très élevée, bien qu'elle puisse dépendre de la forme de $N^v(\varepsilon)$.



Comme dit dans l'introduction, il serait intéressant de mesurer χ_{HF} dans le système Ni Ru. En effet

$$Z = -2 \quad \text{et} \quad d\bar{\mu}/dc = -3\ \mu_B/at$$

ce qui donne $Z\uparrow = -2{,}5$ et $Z\downarrow = +0{,}5$. Les états liés virtuels sont donc centrés sur l'énergie de Fermi, ce qui devrait se traduire par une forte susceptibilité.

Il est intéressant de comparer nos mesures de χ_{HF} avec celles du coefficient γ de la chaleur spécifique électronique (Gregory et Moody 1975, Caudron et al 1973). Le coefficient γ est proportionnel à la densité d'états totale $N(\varepsilon_F)$ au niveau de Fermi. En tenant compte d'une augmentation possible de γ par l'interaction électrons-phonons, on peut écrire, pour une mole

$$\gamma \geqslant \frac{\pi^2 \, k_B^2 \, N_A}{3} \left(N\uparrow(\varepsilon_F) + N\downarrow (\varepsilon_F) \right)$$

$$\Delta N\uparrow + \Delta N\downarrow \leqslant \frac{3 \, d\gamma / dc}{\pi^2 \, k_B^2 \, N_A}$$

où ΔN^{σ} représente une augmentation de densité d'états par atome d'impureté et par spin. (N_A = nombre d'Avogadro, k_B = constante de Boltzmann). Par ailleurs

$$\chi_{HF} \simeq \chi_L + \chi_S = \chi_L + 4 \, \mu_B^2 \, N_A \left[\frac{1}{N\uparrow(\varepsilon_F)} + \frac{1}{N\downarrow(\varepsilon_F)} - 4\alpha \right]^{-1}$$

En raison de la petitesse de $N\uparrow (\varepsilon_F)$ dans le nickel pur ($0{,}1 - 0{,}3 \ eV^{-1}$) son inverse domine les autres termes dans l'expression ci-dessus et, pour

les faibles concentrations, on obtient

$$\frac{d\chi_{HF}}{dc} \simeq 4\,\mu_B^2\,N_A\,\Delta N^{\uparrow} + \frac{d\chi_L}{dc} \quad ,$$

une variation qui ne dépend pas du coefficient α.

Les résultats expérimentaux de la figure 9 sont compatibles avec un terme linéaire

$$\left.\frac{d\chi_{HF}}{dc}\right|_{c=o} \leqslant 8 \times 10^{-4} \text{ emu/mole, dans } \underline{Ni}\ Cr.$$

En tenant compte de la légère variation de la susceptibilité orbitale χ_L que suggèrent les mesures de Bölling (1968) et Amamou et al. (1974)

$$\frac{d\chi_L}{dc} \geqslant 3 \times 10^{-4} \text{ emu/mole}$$

il vient

$$4\,\mu_B^2\,N_A\,\Delta N^{\uparrow} \leqslant 5 \times 10^{-4} \text{ emu/mole},$$

ce qui correspond à $\Delta N^{\uparrow} \leqslant 4\ eV^{-1}$.

Quant aux mesures de la chaleur spécifique des alliages $\underline{Ni}$ Cr, elles conduisent à la valeur de 43 mJ/mole.k^2 pour $d\gamma/dc$. On en déduit que

$$\Delta N^{\uparrow} + \Delta N^{\downarrow} \simeq 15\ eV^{-1}$$

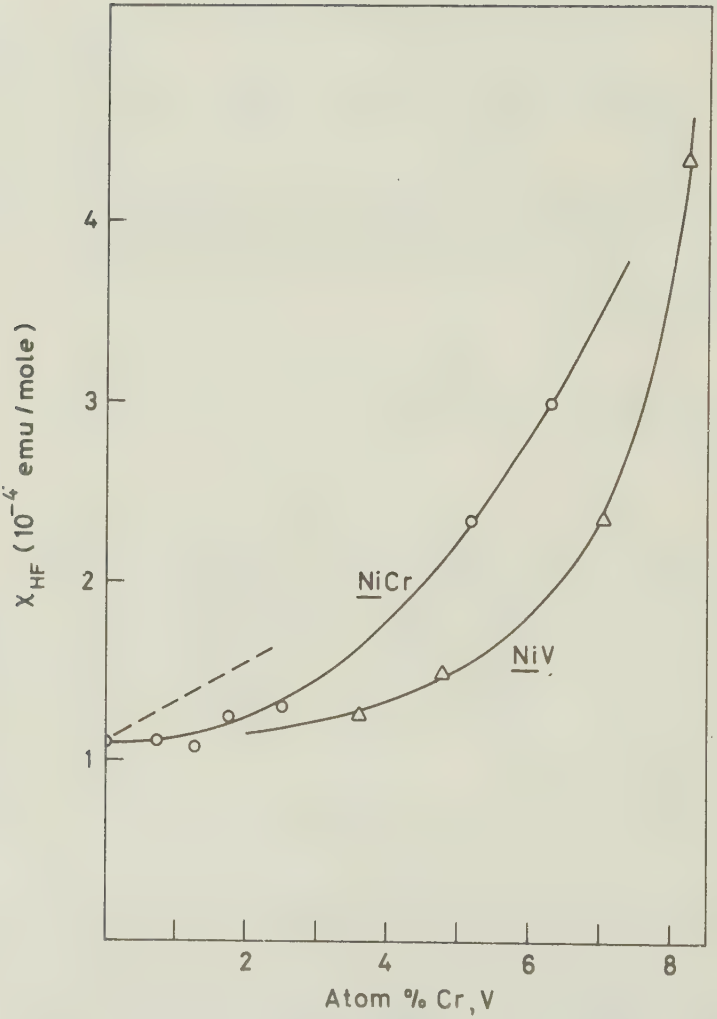


Fig. II-9. Variation de la susceptibilité en champs élevés, χ_{HF}, d'alliages NiCr et NiV, en fonction de la concentration. Le segment en trait discontinu représente la variation initiale de χ_{HF} compatible avec l'interprétation des mesures de γ par Caudron et al.

Il semble donc, si l'on compare les deux expériences, que la densité d'états varie aussi dans la bande "spin↓ ", ce qui reste sans effet appréciable sur χ_{HF} vu que $N_{\downarrow}$ est grand dans le nickel pur.

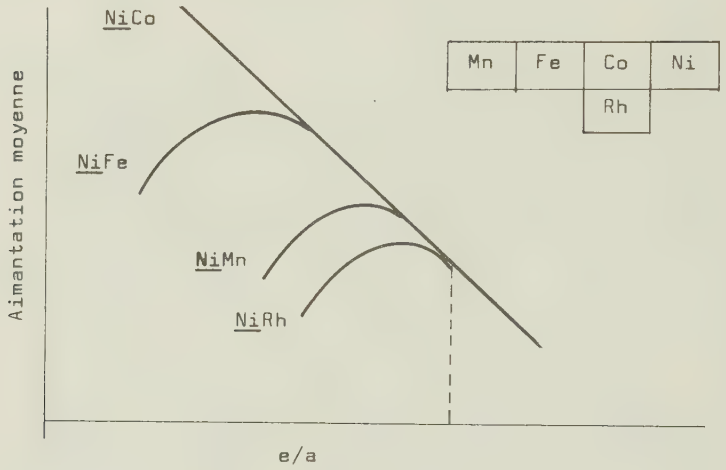
Le segment en trait interrompu, sur la figure 9, indique la variation initiale de χ_{HF} calculée en supposant $\Delta N^{\uparrow} \simeq 15\ eV^{-1}$. Cette valeur trop élevée conduit Caudron et al. (1973) à une largeur Δ beaucoup trop faible du niveau lié virtuel ($\Delta \leqslant \frac{5}{\Delta N^{\uparrow} \pi}$ pour une lorentzienne). Par ailleurs, dans les alliages Ni V, $d\gamma/dc$ atteint 70 % de sa valeur dans Ni Cr, alors qu'on s'attend à une valeur nulle puisque le niveau lié virtuel est rejeté au-dessus du niveau de Fermi.

En considérant la variation de γ sur un large intervalle de concentration, on s'aperçoit, en partant du côté paramagnétique, que γ se met subitement à décroître lorsqu'on pénètre dans le domaine du ferromagnétisme. La réduction progressive de γ jusqu'à sa valeur dans le nickel pur est clairement liée au décalage progressif (splitting) des bandes ↑ et ↓. Cet effet rend délicate l'extraction de la contribution des états liés virtuels.

2-5 - Alliages Ni Mn

Quelques alliages à base de nickel ne suivent la courbe de Slater-Pauling (S-P) que pour un certain domaine de concentration. Ce domaine est d'autant plus étendu que la différence de valence entre les constituants

est plus faible et que le soluté est plus léger (effet de période). Schématiquement :



Il se produit donc une modification progressive du mécanisme d'écrantage de l'impureté. Tant que l'alliage suit la courbe S-P, on peut dire que la bande "spin↑ " reste pleine et que l'écran est constitué d'électrons "spin↓ ". La déviation indique le passage de l'état "ferromagnétique fort" à l'état"ferromagnétique faible" caractérisé par des densités d'états $N^{\uparrow}(\varepsilon_F)$ et $N^{\downarrow}(\varepsilon_F)$ toutes deux non nulles, ce qui conduit à une plus forte susceptibilité en champs élevés.

La région où cette déviation commence à se manifester correspond à des alliages où les effets d'environnement sont faibles, c'est-à-dire où chaque impureté

joue le même rôle perturbateur. C'est ce qui explique le succès du calcul "CPA" de Hasegawa et Kanamori (1972) sur Ni Fe et Ni Mn. Ce travail rend compte semi quantitativement des propriétés électroniques de ces alliages, sans faire intervenir l'environnement.

Sur la figure 10 les résultats expérimentaux préliminaires indiquent une subite augmentation de χ_{HF} entre 6 et 10 % Mn, liée à l'infléchissement de $\bar{\mu}$. La courbe d'aimantation de l'alliage Ni Mn 10 % est représentée sur la figure 11 : on constate que χ_{HF} est bien définie, ce qui n'est plus le cas à 20 % Mn, en raison des phénomènes magnétiques complexes qui apparaissent à plus haute concentration et que nous ne pouvons pas aborder ici (Voir Kouvel et al. (1959)).

Il serait intéressant de mesurer la susceptibilité de quelques autres alliages Ni Mn, aux alentours de 10 % Mn, et également celle d'alliages Ni Rh autour de 5 % Rh, dans le but de confronter les valeurs de χ_{HF} et celles de la déviation $(\mu_{S-P}-\bar{\mu})$ du moment magnétique par rapport à la courbe de Slater-Pauling. Cette déviation correspondant spatialement à l'extension de la perturbation magnétique en dehors de la cellule de l'impureté (Hasegawa et al. 1972), on peut s'attendre à trouver une variation initiale de χ_{HF} qui soit étroitement liée à la variation de $(\mu_{S-P}-\bar{\mu})$ par l'intermédiaire de la forme de la bande $d^{\uparrow}$ du nickel. ($\Delta\chi_{HF} \simeq 4\ \mu_B^2\ N_A\ N^{\uparrow}(\varepsilon_F)$ si $N^{\uparrow}(\varepsilon_F) \ll 1$).

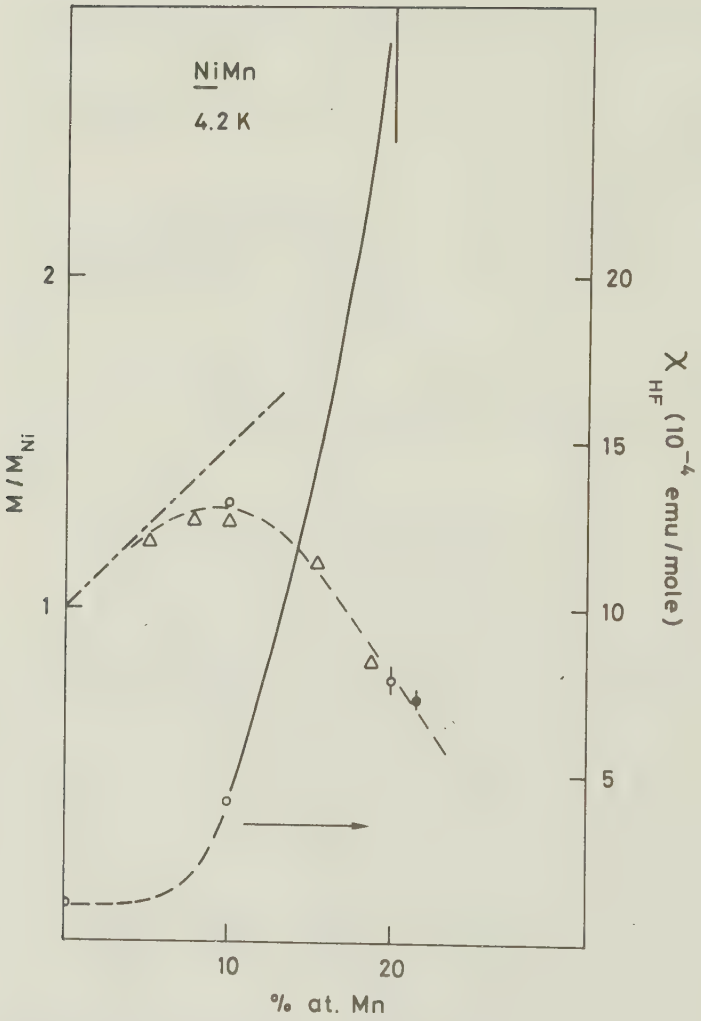


Fig. II-10. Variation de la susceptibilité en champs élevés, χ_{HF}, et de l'aimantation réduite M/M_{Ni} des alliages NiMn désordonnés, en fonction de la concentration.
△ Marian; ● Kouvel; ○ Nos mesures.

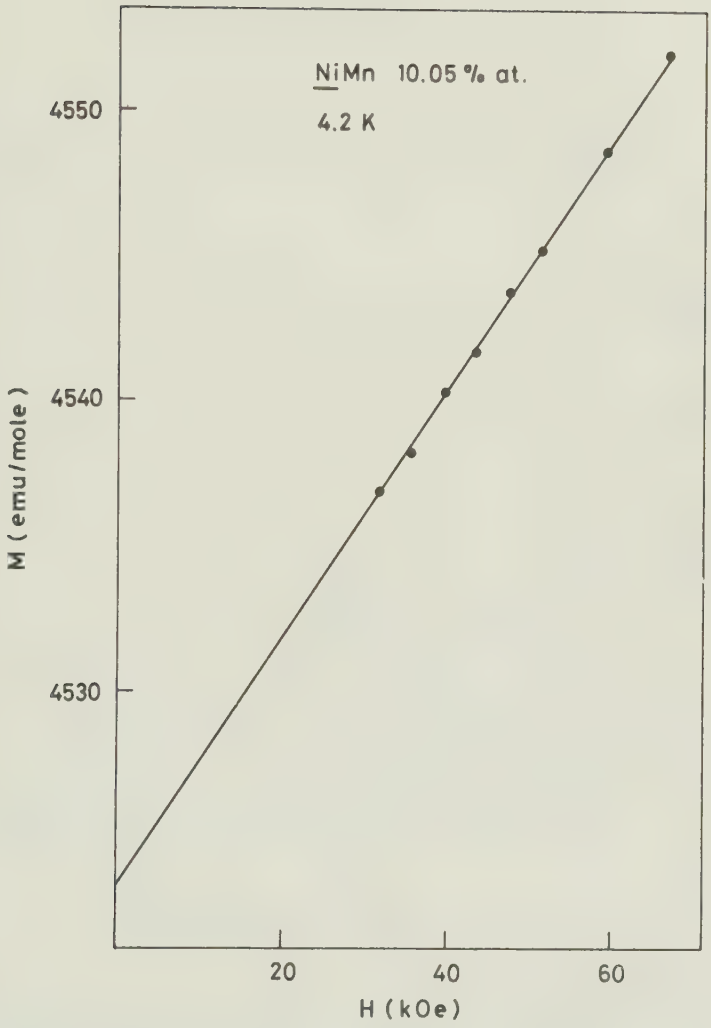


Fig. II-11. Variation de l'aimantation de l'alliage NiMn 10% en champs magnétiques élevés.

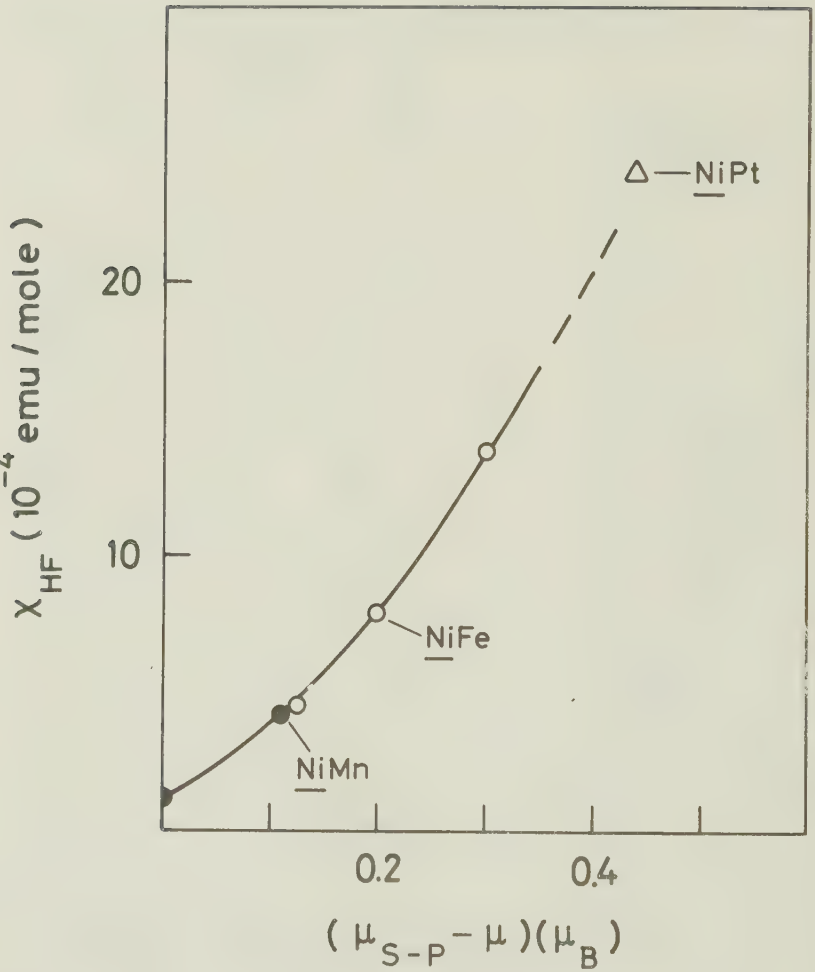


Fig. II-12. Corrélation entre la susceptibilité en champs élevés, χ_{HF}, et la déviation du moment magnétique moyen par rapport à la courbe de Slater-Pauling (voir texte).

La figure 12 confirme apparemment ces vues, où nous avons représenté, à côté de la susceptibilité de Ni Mn 10 %, quelques points tirés de la littérature sur Ni Fe (Yamada et al. 1971) et, en l'absence de mesures sur Ni Rh, un point sur Ni Pt (Besnus et Herr, 1972).

Note ajoutée ultérieurement

Nous avons complété les résultats qui précèdent, de manière à obtenir une vue d'ensemble de l'effet des éléments de transition sur la susceptibilité χ_{HF} du nickel. Nos dernières mesures, effectuées au moyen d'une technique améliorée, modifient certaines conclusions de ce chapitre. En particulier la variation initiale de χ_{HF} avec la concentration de Cr devient $d\chi_{HF}/dc \simeq 2.2 \times 10^{-3}$ emu/mole, en accord avec le résultat de Wakiyama. Pour plus de détails, voir : Journal of Magnetism and Magnetic Materials 7 (1978) 140. Le résultat principal présenté dans cette publication est la variation de $d\chi_{HF}/dc$ lorsque le soluté décrit le tableau périodique. Cette dérivée varie parallèlement à celles de la chaleur spécifique électronique et de la résistivité résiduelle $\rho\uparrow$. L'"effet de période" apparaît nettement.

CHAPITRE III

ETUDE DES VARIATIONS DE L'AIMANTATION DANS LES ALLIAGES FAIBLEMENT MAGNETIQUES

APPLICATION A NiV

III-1 - INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous passons en revue quelques interprétations actuelles du comportement des alliages faiblement magnétiques. Ces interprétations présentant pour la plupart un degré d'évidence appréciable, sans toutefois rendre compte de tous les phénomènes observés, il nous a semblé raisonnable d'adopter un modèle qui concilie les deux plus significatives d'entre elles : nous considérons que les alliages faiblement magnétiques peuvent être décrits par le modèle itinérant du faible magnétisme (Edwards et Wohlfarth 1968) - ou plus généralement par la théorie de Landau des transitions de phase - et que les déviations observées résultent de la présence d'amas superparamagnétiques.

Le support expérimental que nous vous présentons concerne surtout les alliages Ni V mais, à l'occasion nous mentionnerons certains résultats relatifs à d'autres alliages de nickel. Il semble bien que les propriétés de la plupart de ces alliages sont qualitativement comparables, au voisinage de la concentration critique, et se distinguent quantitativement par divers degrés d'inhomogénéité métallurgique ou magnétique.

L'idée a déjà été émise (Besnus 1976) qu'une "liste d'homogénéité" des alliages faiblement magnétiques, fondée sur des critères précis, ne manquerait pas d'intérêt, du point de vue métallurgique. Dans ce chapitre, nous allons tenter de préciser quelles sont les conditions expérimentales les mieux appropriées à l'estimation du degré d'homogénéité. Cela nous conduira, en particulier, à expliciter quelques conséquences élémentaires du modèle itinérant en ce qui concerne la variation thermique de l'aimantation en champ magnétique élevé. Cette grandeur fournit de précieux renseignements, mais elle n'est pas toujours facile à déterminer. Nous suggérons qu'un effort visant à réunir une masse importante de mesures d'aimantation de grande précision apporterait de la lumière sur le sujet du faible magnétisme.

Il nous paraît intéressant de déterminer, en particulier, le nombre et la grandeur moyenne des amas magnétiques. Le moment magnétique des amas qui peuvent être observés par des mesures d'aimantation moyenne semble d'autant plus grand que l'étendue et

l'intensité de la perturbation magnétique provoquée par un atome d'impureté sont plus importantes. Par exemple, il faut davantage d'atomes de nickel dans Ni V que dans Ni Cu pour constituer un amas observable. Si les amas apparaissent pour des raisons statistiques (désordre parfait) on doit donc s'attendre, à concentration égale de nickel, à en trouver un nombre plus ou moins grand, suivant leur étendue. En pratique, la concentration de nickel est grande lorsque les amas sont grands (Ni V) et plus faible lorsqu'ils sont plus petits (Ni Cu). Il est donc compréhensible, si l'ordre à courte distance est peu important, que l'on observe des amas en concentrations comparables dans ces deux types d'alliages.

Si n_o est le nombre minimum d'atomes de nickel adjacents nécessaires à la formation d'un amas superparamagnétique, on peut estimer la concentration totale, c, des amas magnétiques en sommant sur les valeurs de $n \geqslant n_o$

$$c \simeq \sum_{n=n_o}^{\infty} \frac{(c_{Ni})^n}{n}$$

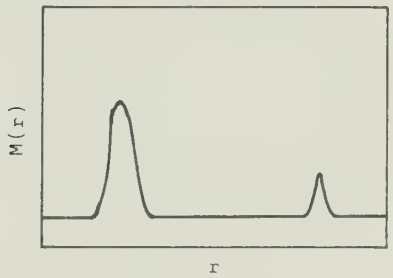
où c_{Ni} est la concentration du nickel.

$n_o \simeq 10$ pour Ni Cu

$n_o \simeq 50$ pour Ni V

Il est important de déterminer si la fraction des atomes de nickel contenue dans les amas est importante. Cette fraction peut être estimée à partir du moment magnétique moyen et de la concentration des amas. Dans un alliage Ni V de concentration critique ($\sim$ 11 % at. V), nous l'estimons à 5-10 % seulement. Néanmoins, la contribution magnétique des amas est importante, de l'ordre de grandeur de celle du reste des atomes de l'alliage.

Le but de nos mesures détaillées de l'aimantation est de séparer ces deux contributions. L'alliage est donc divisé - un peu brutalement - en deux sous-systèmes : d'une part les amas de nickel et d'autre part un alliage où l'on ose postuler, comme Edwards et al. (1975) que le soluté est disposé de manière assez régulière. Il est évident que l'aimantation peut varier spatialement, même dans un tel alliage. Dans notre modèle, nous considérons cet effet comme du second ordre, en comparaison de l'inhomogénéité magnétique qui résulte de la présence des amas, et nous le négligeons. Schématiquement, nous imaginons une variation spatiale de l'aimantation du type :



Ce modèle simple permet déjà de remédier à la plupart des difficultés rencontrées dans l'application du modèle itinérant aux alliages de nickel faiblement magnétiques.

Enumérons quelques-unes de ces difficultés:

1°. Les tracés d'Arrott, M^2 en fonction de H/M, ne restent pas rectilignes et parallèles lorsque la température ou la concentration varient.

2°. La susceptibilité initiale, χ_i, dans l'état paramagnétique est généralement trop élevée en comparaison de sa valeur dans l'état ferromagnétique ($\sim$ susceptibilité "en champs élevés"); la variation quadratique de χ_i avec T, que prédit le modèle itinérant, n'est pas toujours observée.

3°. En termes de la densité d'états, $N(\varepsilon)$, au niveau de Fermi, la confrontation des mesures d'aimantation et de celles de la chaleur spécifique électronique conduit à une absurdité: on trouve que le carré de la dérivée $dN(\varepsilon)/d\varepsilon$ est négatif.

Pour terminer, rappelons que l'application du modèle itinérant est loin de ne rencontrer que des difficultés et qu'il permet de décrire de façon cohérente, au moyen de la même équation, aussi bien des alliages ferromagnétiques que paramagnétiques. Il est même le seul, à notre connaissance à restituer les variations complexes de l'aimantation, en fonction de H et de T, qu'on observe expérimentalement.

Par contre, nous montrerons qu'un modèle qui ne fait appel qu'à des amas magnétiques, comme celui que proposent Muellner et Kouvel (1975), pour Ni Rh, n'est valable qu'à haute température ($T \gtrsim 3\ T_c$) là où la plupart des propriétés caractéristiques du modèle itinérant ne s'observent plus. Le modèle d'Amamou et al. (1975) se rapproche davantage du nôtre, en ce qui concerne le comportement des amas magnétiques, mais il fait intervenir une contribution d'amas "presque magnétiques" dont la variation avec H et T ne rend compte que très imparfaitement des résultats expérimentaux et que nous remplaçons par le terme itinérant.

Mentionnons enfin que la présence des amas magnétiques se manifeste non seulement lors des mesures d'aimantation, mais aussi dans des expériences de diffraction neutronique (Hicks et al. 1969), de chaleur spécifique (Dixon et al. 1968, Falge et al. 1971, Gregory et al. 1975) et de résistivité (Amamou et al. 1975).

III-2 - SURVOL DE QUELQUES RESULTATS EXPERIMENTAUX :

ALLIAGES Ni V

2-1 - Tracés d'Arrott

L'examen de la figure 1 révèle que les alliages Ni V proches de la concentration critique sont typiquement de faibles ferromagnétiques inhomogènes : les tracés d'Arrott, M^2 en fonction de H/M, sont tout que rectilignes, bien qu'ils tendent à le devenir à basse température et en champs élevés. On peut remarquer ici qu'un expérimentateur disposant d'un champ maximum, disons de 250 kOe, au lieu de nos 70 kOe, pourrait juger, à première vue, que ces alliages sont assez homogènes car il ne manquerait pas d'obtenir des tracés d'Arrott présentant des segments pratiquement rectilignes et parallèles. Tout cela pour rappeler que l'estimation de l'inhomogénéité se doit d'être quantitative.

La susceptibilité initiale, à haute température est bien définie par l'intersection nette des tracés d'Arrott et de l'axe horizontal ($H/M = \chi_i^{-1}$). Nos alliages ne contiennent donc pas de gros précipités ferromagnétiques, qui rendent la susceptibilité initiale pratiquement infinie, quelle que soit la température, et fortement dépendante du champ magnétique (les tracés d'Arrott s'approchent alors asymptotiquement de l'axe horizontal).

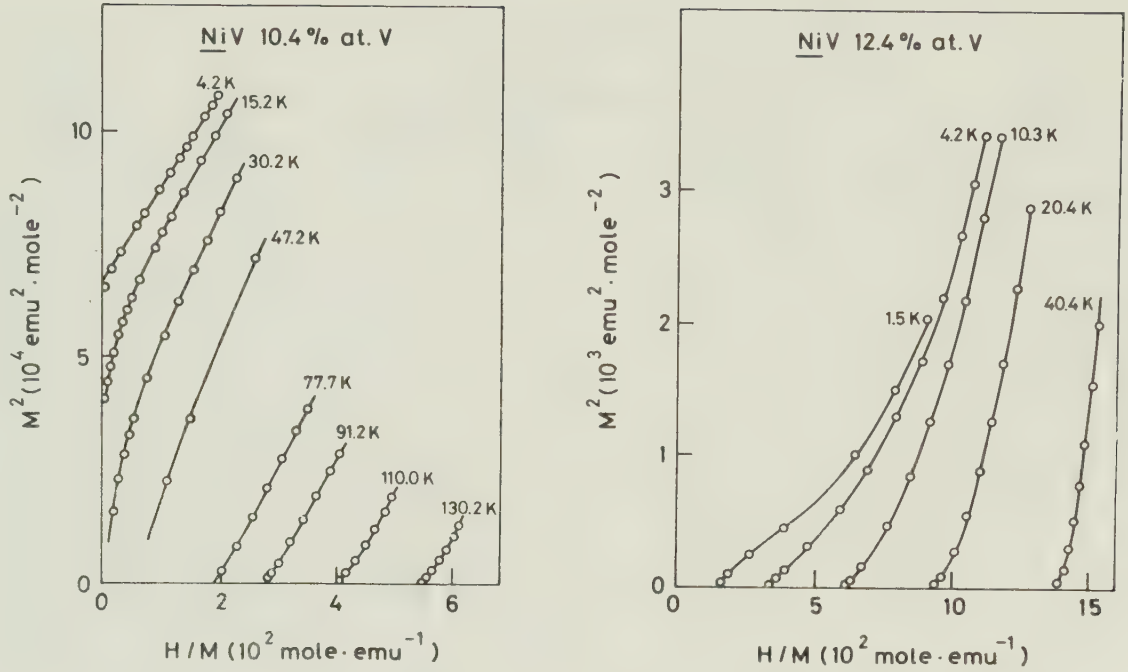


Fig. III-1. Tracés d'Arrott, M^2 vs. H/M, à différentes températures, de deux alliages NiV proches de la concentration critique.

La figure 2 fait ressortir la disparité des pentes des tracés d'Arrott des différents alliages à 4.2°K. Anticipant sur la suite, nous y avons également représenté la contribution du terme itinérant qui peut être isolée de celle des amas magnétiques. Il est clair, surtout dans cette représentation, que les amas, bien que peu nombreux, perturbent fortement le comportement magnétique de l'alliage. On comprend que les paramètres extraits des tracés d'Arrott "bruts" puissent conduire à des difficultés d'interprétation.

La pente des tracés d'Arrott expérimentaux - pour autant qu'on puisse la définir - est représentée sur la figure 3. Cette pente correspond à l'inverse du coefficient B de Landau qui, en théorie, varie très peu avec la concentration.

2-2 - Susceptibilité initiale

Nous voyons sur la figure 4, le comportement typique de la susceptibilité inverse d'un alliage ferromagnétique (10.4 % at. V), exprimée ici par le coefficient de Landau A (voir § III-3). D'après le modèle de Landau, on devrait obtenir une droite unique. Nous attribuons les valeurs trop élevées de la susceptibilité paramagnétique à la présence des amas.

La variation initialement quadratique de la susceptibilité se retrouve sur la figure 5 qui présente les résultats dans un domaine de température plus étendu. Relevons qu'il serait bien malaisé de décrire la susceptibilité de l'alliage à 10.4 % V au moyen

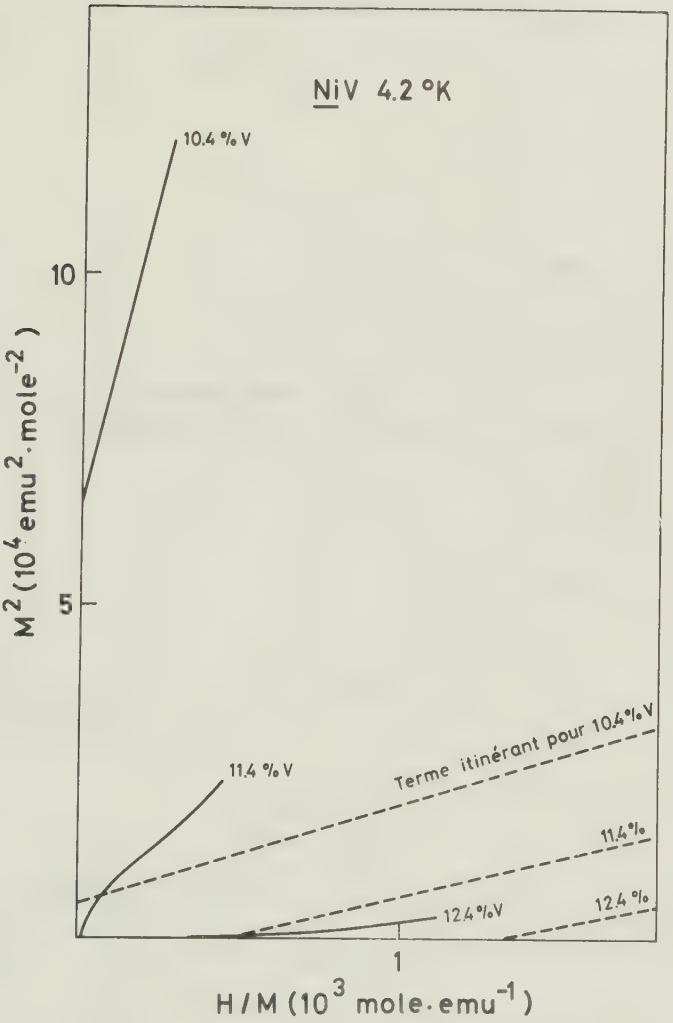


Fig. III-2. Tracés d'Arrott de trois alliages NiV à 4.2 K. Les droites en trait discontinu sont obtenues en soustrayant la contribution des amas magnétiques.

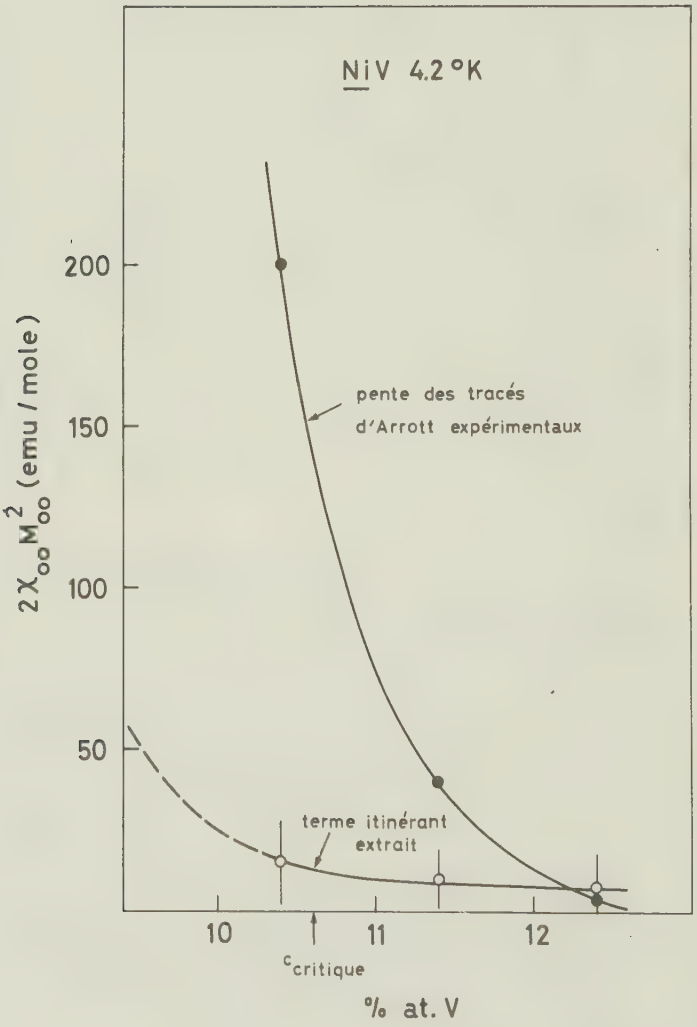


Fig. III-3. Variation en fonction de la concentration de la pente des tracés d'Arrott, à 4.2 K, et du paramètre $B^{-1} = 2\chi_{oo} M_{oo}^2$ obtenu par notre analyse (alliages NiV).

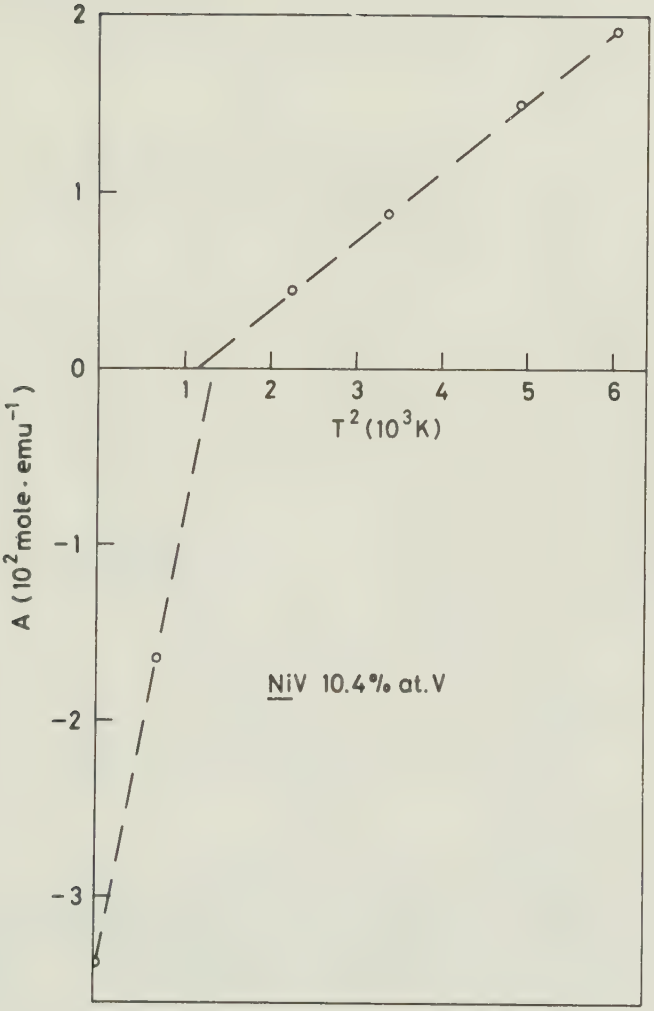


Fig. III-4. Variation de la susceptibilité initiale inverse A=H/M de l'alliage NiV 10.4% en fonction du carré de la température.

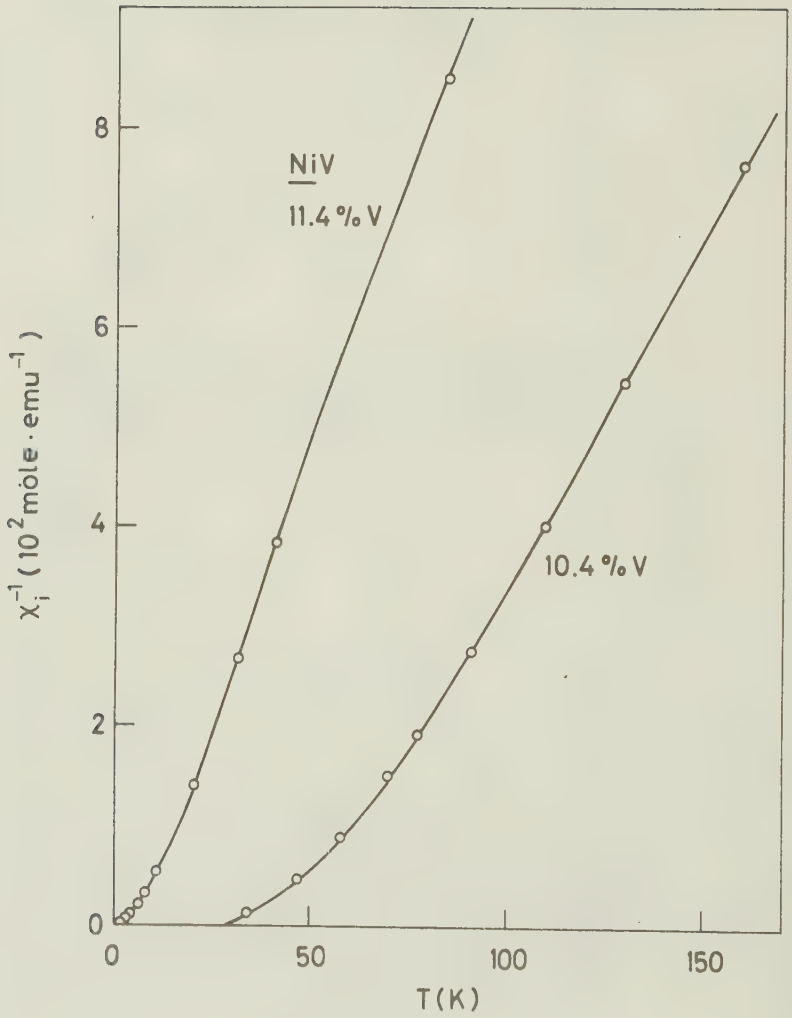


Fig. III-5. Variation de la susceptibilité initiale inverse de deux alliages NiV, en fonction de la température.

d'une simple loi de Curie-Weiss, car χ_i^{-1} ne présente aucune partie linéaire et s'incurve en direction de l'axe de T, à plus haute température (Bölling 1968).

2-3 - Variation thermique de l'aimantation

Pour isoler le terme itinérant de la contribution des amas, il est nécessaire d'effectuer des mesures plus détaillées que celles que nous venons de présenter. En particulier, la variation thermique de l'aimantation en champs élevés fournit des renseignements déterminants. La figure 6 en donne un exemple, où nous avons représenté la dérivée de l'aimantation par rapport à la température, dans un champ de 28 kOe (alliage Ni V 10.4 %). Les points situés en-dessous de 20°K ont été déterminés avec soin (une mesure de l'aimantation tous les 0.03°K environ) au moyen de la méthode illustrée par la figure (I-3). Les points sont présentés à plus grande échelle sur la figure 7. Les mesures - qui deviennent d'autant plus délicates que la température s'abaisse - sont reproductibles, ainsi qu'en témoignent les deux séries de points, à 28 kOe, obtenues à plusieurs mois d'intervalle.

Sans entrer maintenant dans les détails numériques, signalons que la chute soudaine de dM/dT en-dessous de 10°K s'explique bien par le comportement de la fonction de Brillouin qui décrit l'aimantation des amas magnétiques. Les courbes superposées aux mesures sont calculées d'après ce modèle ; nous y reviendrons plus loin.

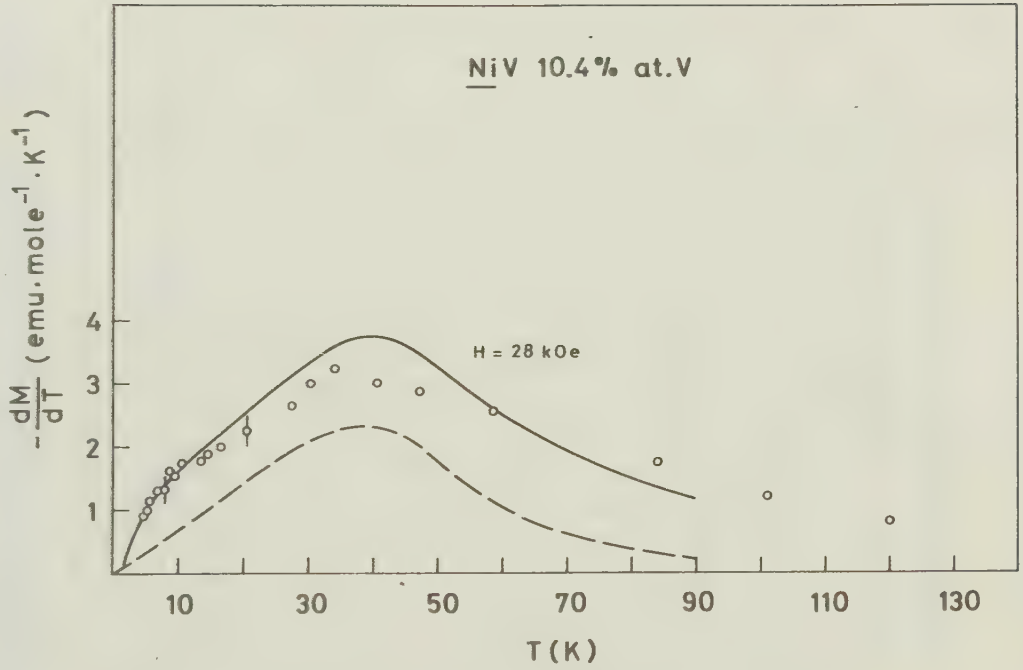


Fig. III-6. Variation de l'aimantation de NiV 10.4% par rapport à la température, dans un champ de 28 kOe, en fonction de la température. La courbe continue est calculée en ajoutant la contribution des amas au terme itinérant. Courbe inférieure : terme itinérant seul.

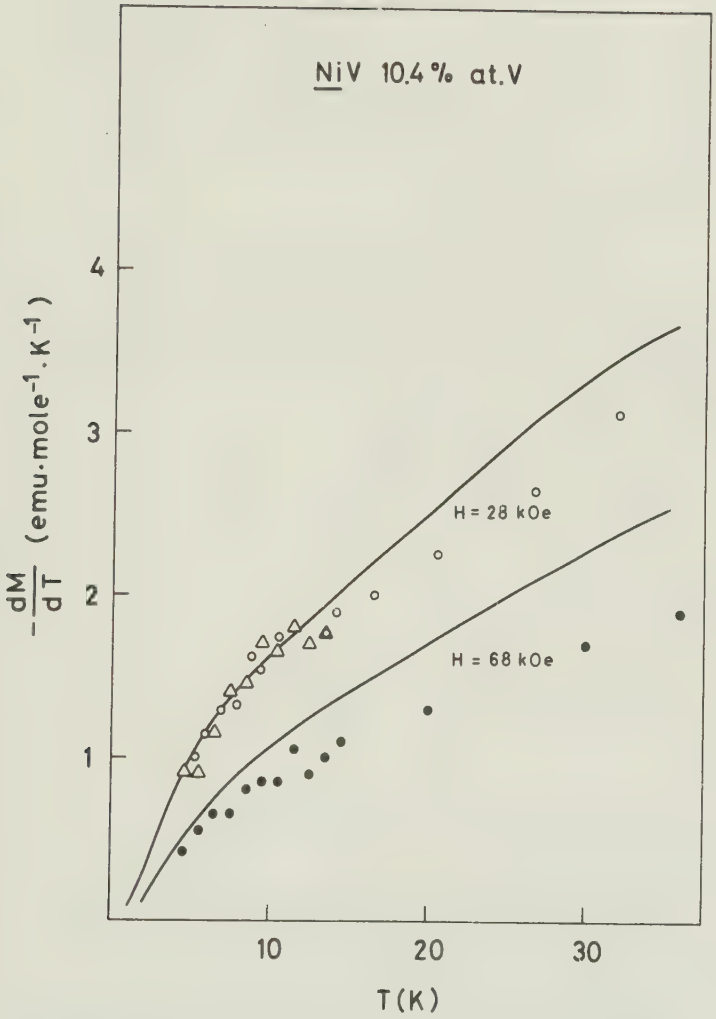


Fig. III-7. Variation en fonction de T de la dérivée (- dM/dT) dans l'alliage NiV 10.4%, pour deux valeurs de H. Les courbes sont calculées en décrivant la contribution des amas par une fonction de Brillouin.

Il vaut peut-être la peine de nous distancer un instant de ce modèle et d'examiner, par exemple, si la présence d'ondes de spin est compatible avec nos mesures. La forme incurvée de dM/dT sur la figure 7 peut suggérer la présence d'un terme en $\sqrt{T}$ correspondant à la contribution proportionnelle à $T^{3/2}$ des ondes de spin.

En ce qui concerne l'alliage à 10.4 % V, la figure 8 nous détrompe à ce sujet. Nous y avons reporté, en fonction de $\sqrt{T}$, la dérivée -dM/dT divisée par $\sqrt{T}$. Si l'on suppose que l'aimantation varie suivant la loi :

$$\frac{M(H,T)}{M(H,0)} = 1 - \alpha T^{3/2} - \beta T^2 \qquad (III-1)$$

on obtient :

$$-\frac{1}{\sqrt{T}} \frac{dM}{dT} = M(H,0) \left(\frac{3\alpha}{2} + 2\beta\sqrt{T} \right)$$

qui est une droite dont l'ordonnée à l'origine est proportionnelle à α.

La chute très nette des points de mesure qui s'amorce vers 10°K est en bon accord avec les courbes calculées au moyen de la fonction de Brillouin, en ce qui concerne les amas. Il serait intéressant d'étendre les mesures à des températures plus basses.

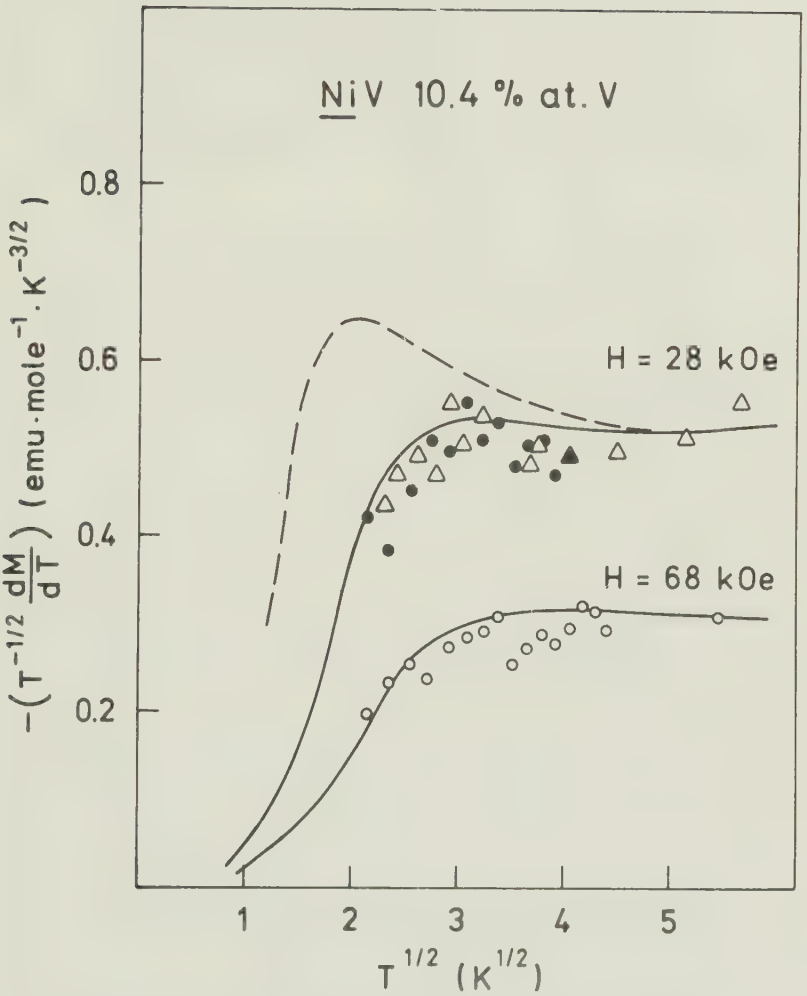


Fig. III-8. Représentation de la variation thermique de l'aimantation en champ fixe, appropriée à la recherche d'ondes de spin (voir texte). Les courbes calculées font intervenir les amas magnétiques; courbes continues : H_{mol} = 70 kOe; courbe discontinue : H_{mol} = 0. (Alliage NiV 10.4%).

La figure 9 laisse un espoir de découvrir des ondes de spin dans un alliage mieux approprié, de température de Curie plus élevée ($\sim$ 100°K). Nous y représentons non plus la dérivée de l'aimantation mais son écart ΔM par rapport à une valeur arbitraire M(H,0), en fonction de $\sqrt{T}$.

$$\Delta M = M(H,0) - M(H,T)$$

La relation (III-1) implique que

$$\frac{\Delta M}{T^{3/2}} = \alpha + \beta \sqrt{T}$$

L'enthousiasme que pourrait susciter la droite tracée sur la figure 9 doit être tempéré par les remarques suivantes :

1.- Nous avons recherché la valeur de M(0,H) qui conduit à l'alignement optimal des points dans le domaine couvert par l'expérience. Mais rien ne permet de préjuger des valeurs expérimentales à plus basse température et la figure montre qu'il suffit d'une variation relative de 4×10^{-4} sur M(H,0) pour bouleverser l'alignement. M(0,H) demeurant inconnue tant qu'on ne connaît pas la loi de variation de M, on se trouve à l'intérieur

d'un cercle vicieux. Le seul moyen d'en sortir est de mesurer la dérivée dM/dT, ce qui est évidemment plus difficile que de mesurer M.

2.- Le coefficient de $T^{3/2}$ semble nul dans le champ de 61,2 kOe (figure 10).

3.- La dérivée -dM/dT présentée sur la figure 11 correspond aux conditions de la figure 9. A basse température, elle semble être la somme d'un faible terme constant, attribué aux amas magnétiques, et d'un terme linéaire en T. L'effet d'un terme constant diffère assez peu de celui d'une contribution en $\sqrt{T}$.

4.- Ces mesures ont été obtenues au moyen d'une méthode de mesure plus expéditive et moins précise que celle qui est décrite plus haut, dans le cas de l'alliage Ni V 10.4 %. Cette remarque s'applique aussi aux résultats de Beille (1975), sur Ni Pt, qui sont à la base de cette digression. Tant que des mesures précises, à basse température, n'auront pas été effectuées, les conclusions tirées des mesures magnétiques resteront criticables.

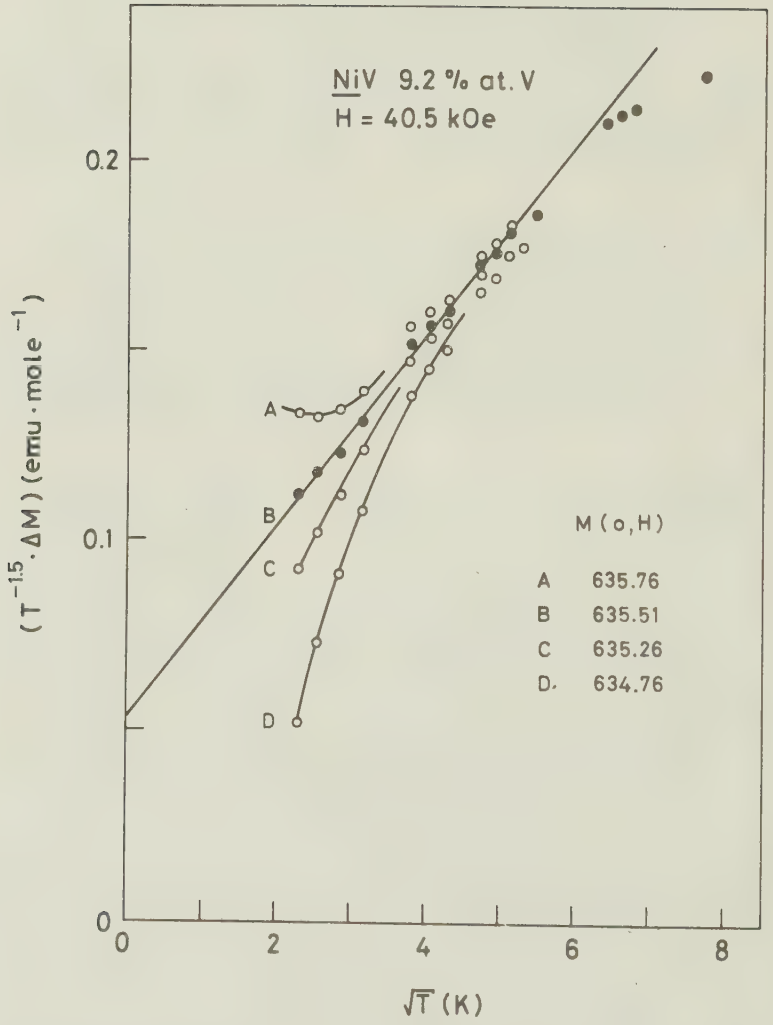


Fig. III-9. Représentation de l'écart, ΔM, de l'aimantation de NiV 9.2% par rapport à une valeur arbitraire $M(0,\overline{H})$, en fonction de la température (H=40.5 kOe).

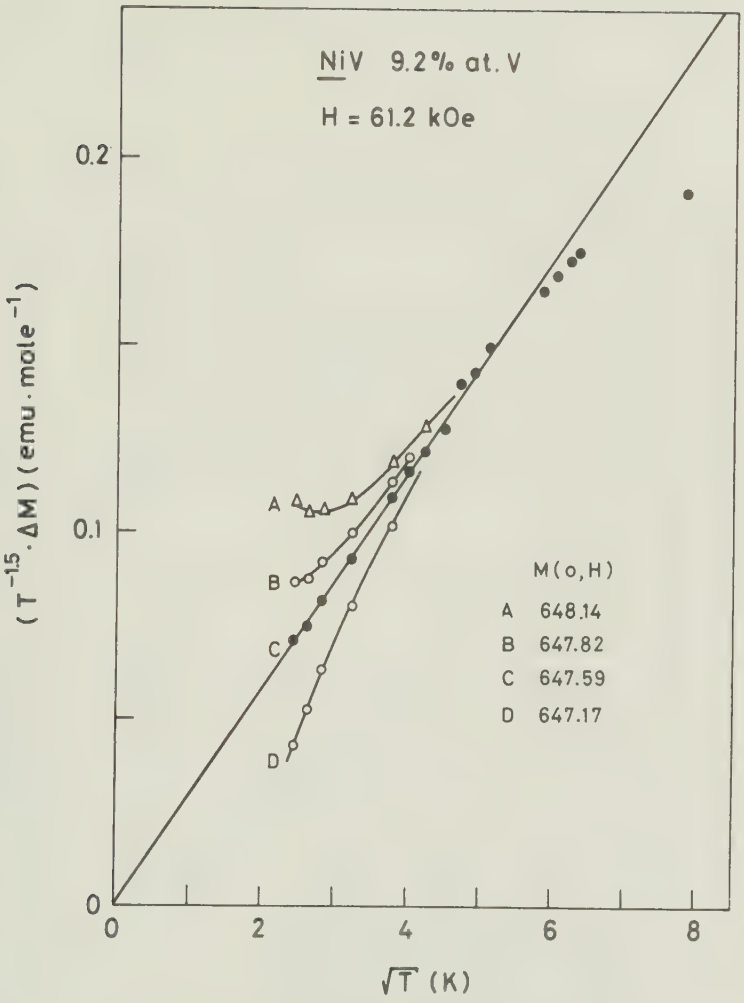


Fig. III-10. Représentation de l'écart, ΔM, de l'aimantation de NiV 9.2% par rapport à une valeur arbitraire M(0,H), en fonction de la température (H=61.2 kOe).

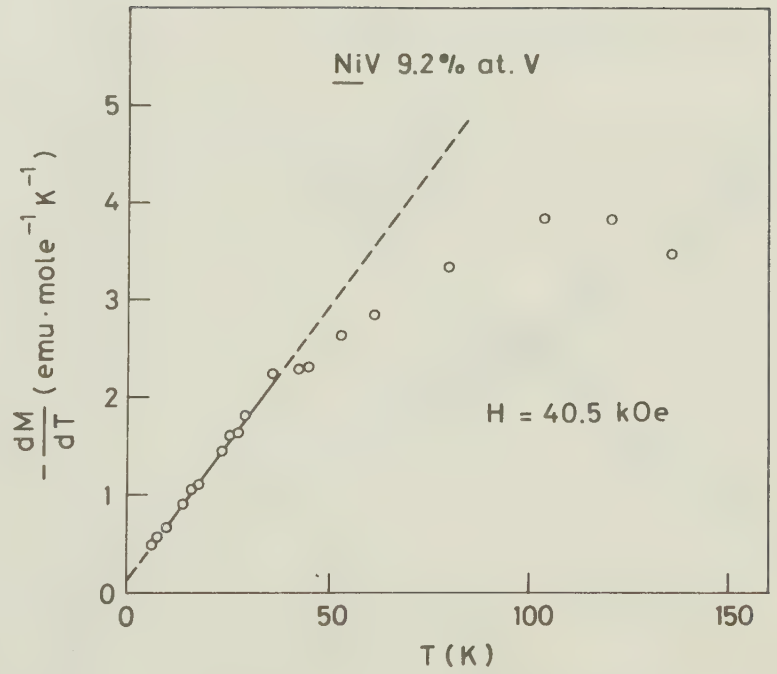


Fig. III-11. Variation en fonction de T de la dérivée de l'aimantation de NiV 9.2% par rapport à la température, dans un champ de 40.5 kOe.

III-3 - ETUDE DES PROPRIETES DU MODELE PROPOSE

Avant d'envisager l'application d'un modèle qui superpose la contribution des amas au "terme itinérant", nous nous proposons de recenser ses caractéristiques formelles les plus utiles.

3-1 - Quelques conséquences de la théorie du faible magnétisme itinérant

Nous prenons comme point de départ l'expression implicite de l'aimantation en fonction du champ de la température et de la concentration :

$$\left[A(T,c) + B(T,c)\, M^2(H,T,c)\right] M(H,T,c) = H \quad \text{(III-2)}$$

Cette expression s'obtient à partir du développement, en puissances paires de l'aimantation, de la différence d'énergie libre entre les états magnétique et non magnétique (Landau et Lifshitz 1958). Elle implique que la valeur de l'aimantation est faible et que les fluctuations spatiales de M peuvent être négligées.

Le modèle de Stoner-Wohlfarth appliqué aux substances faiblement magnétiques (Edwards et Wohlfarth 1968) conduit à une relation semblable à l'équation (III-2). De plus, la variation de l'aimantation spontanée s'y écrit :

$$M^2(o,T,c) = M^2(o,o,c)\left(1 - \frac{T^2}{T_c^2\,(c)}\right) \quad \text{(III-3)}$$

Le paramètre A change de signe lorsque l'alliage passe de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. Les variables susceptibles de provoquer cette transition sont ici la température et la concentration. On peut exprimer A(T,c) par la relation

$$A(T,c) = \alpha\,(c - c_o) + \beta T^2 \qquad \text{(III-4)}$$

où c est la concentration du constituant ferromagnétique et c_o la concentration critique, à température nulle.

En négligeant, comme il est d'usage, la variation de B avec la température et la concentration, on peut finalement mettre (III-2) sous la forme

$$\frac{M^2(H,T,c)}{M_{oo}^2} = 1 - \frac{T^2}{T_c^2(c)} + 2\chi_{oo}(c)\,\frac{H}{M(H,T,c)} \qquad \text{(III-5)}$$

où χ_{oo} est la susceptibilité dans l'état ferromagnétique :

$$\chi_{oo}(c) = \frac{dM\,(o,o,c)}{dH}$$

et $$M_{oo}(c) = M\,(o,o,c)$$

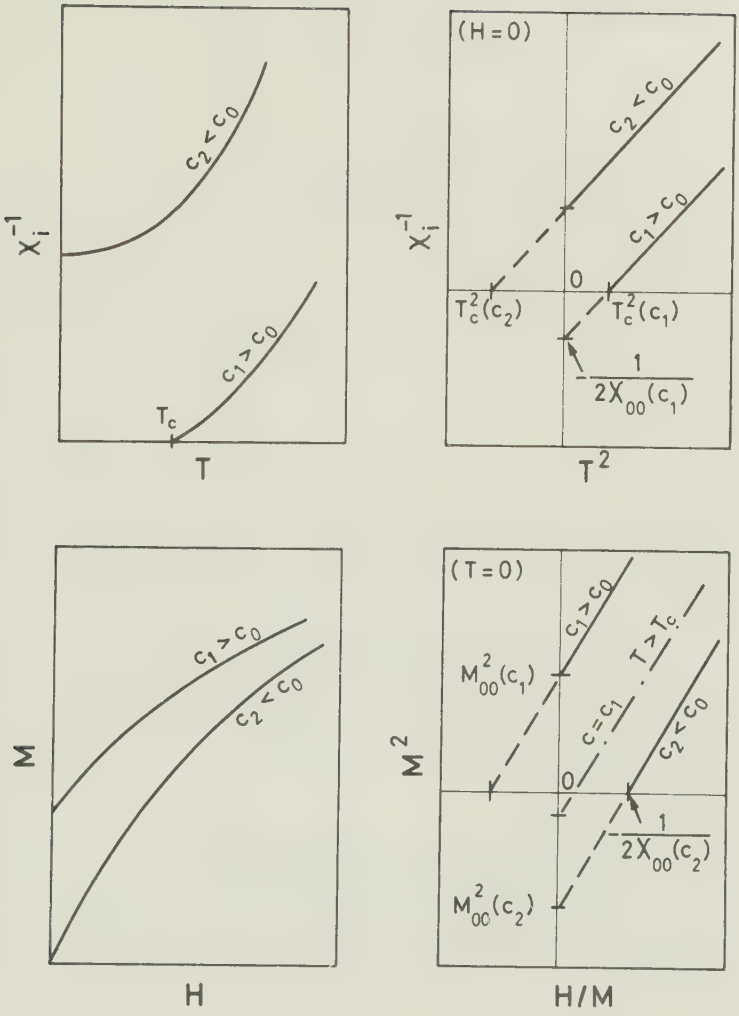


Fig. III-12. Schémas illustrant la définition de χ_{oo}, M_{oo}^2 et T_c^2 dans le modèle itinérant, pour des alliages paramagnétiques et ferromagnétiques.

Les paramètres de Landau s'expriment donc en fonction de grandeurs mesurables :

$$A(T,c) = \frac{T^2/T_c^2(c) - 1}{2\,\chi_{oo}(c)} \qquad (III-6)$$

$$B = \left[2\,\chi_{oo}(c)\,M_{oo}^2(c)\right]^{-1}$$

L'expression (III-5) est très parlante dans le cas d'un alliage ferromagnétique ; formellement elle s'applique tout aussi bien à un alliage paramagnétique, de concentration inférieure à c_o, pour lequel χ_{oo}, M_{oo}^2 et T_c^2 sont tous trois négatifs. Il ne semble pas gênant de conserver cette notation, dans un esprit unificateur. Si l'on tient à "visualiser" ces paramètres, il suffit de considérer les schémas de la figure 12.

Les dérivées de l'aimantation

Déterminons les dérivées dM/dT et dM/dH ; à partir de (III-5) on déduit sans peine les expressions :

$$\frac{dM}{dT}(H,T) = \frac{-T\;M(H,T)}{\left(1-\frac{T^2}{T_c^2}+3\chi_{oo}\,\frac{H}{M(H,T)}\right)T_c^2} \qquad (III-7)$$

$$\frac{dM}{dH}(H,T) = \frac{\chi_{oo}}{1 - \frac{T^2}{T_c^2} + 3\chi_{oo}\frac{H}{M(H,T)}} \qquad \text{(III-8)}$$

dans lesquelles M(H,T) est solution de (III-5).

Introduisons des variables sans dimension, afin de ne plus dépendre des caractéristiques particulières des alliages.

$$m = \frac{M}{M_{oo}}$$

$$t = \frac{T}{T_c} \qquad \text{(III-9)}$$

$$h = \frac{2\chi_{oo}}{M_{oo}} H$$

Les expressions (III-7) et (III-8) deviennent :

$$\frac{dm}{dt}(h,t) = \frac{-mt}{\pm\sqrt{1 - t^2 + \frac{3}{2}\frac{h}{m}}} \qquad \text{(III-10)}$$

$$\frac{dm}{dh}(h,t) = \frac{1}{2\left(\pm\sqrt{1 - t^2 + \frac{3}{2}\frac{h}{m}}\right)} \qquad \text{(III-11)}$$

où m est solution de l'équation

$$m^2 = \pm\ 1 - t^2 + \frac{h}{m} \qquad \text{(III-12)}$$

Les signes + et - correspondent à des alliages respectivement ferromagnétiques et paramagnétiques à 0°K. Cette dissymétrie provient de la définition de m, h et t. Dans le cas paramagnétique, où χ_{oo}, M_{oo}^2 et T_c^2 sont négatifs, il faut entendre les relations (III-9) avec

$$M_{oo} \longleftrightarrow + \left| M_{oo}^2 \right|^{1/2}$$

$$\chi_{oo} \longleftrightarrow \left| \chi_{oo} \right|$$

$$T_c \longleftrightarrow + \left| T_c^2 \right|^{1/2}$$

Les relations (III-10) et (III-11) définissent huit familles de courbes, suivant le choix du paramètre constant, h ou t, et suivant le caractère de l'alliage. Considérons-en quelques-unes :

1) $\left.\frac{dm}{dt}\right|_h$ (t)

Pour $h \neq o$, ces courbes présentent un maximum à une certaine température, aussi bien dans le cas ferromagnétique (figure 13) que dans le cas paramagnétique (figure 14). Ce maximum se déplace vers les températures élevées lorsque le paramètre h augmente. Cela correspond à une variation de dm/dt quasiment linéaire en t jusqu'à des valeurs de t de plus en plus élevées. (En champ nul, la variation de m s'écarte rapidement d'une loi quadratique en t, lorsqu'on s'éloigne de l'origine).

Les figures 15 et 16 confirment que la valeur de $(-\frac{1}{t}\frac{dm}{dt})$ reste pratiquement constante jusqu'à des températures bien supérieures à T_c lorsque h est suffisamment grand. Soulignons que cela n'implique pas nécessairement une valeur élevée du champ, puisque $h = \frac{2\chi_{oo}}{M_{oo}} H$.

Sous certaines conditions la variation thermique de l'aimantation des amas (décrite au paragraphe suivant) peut rester presque constante dans un domaine étendu de température. Il est donc possible de déterminer expérimentalement la grandeur p(H,T) définie par :

$$p(H,T) = -\frac{1}{T}\frac{dM(H,T)}{dT}$$

avec la propriété

$$p(H,T) \simeq p(H,o) \equiv p_o(H)$$

à basse température.

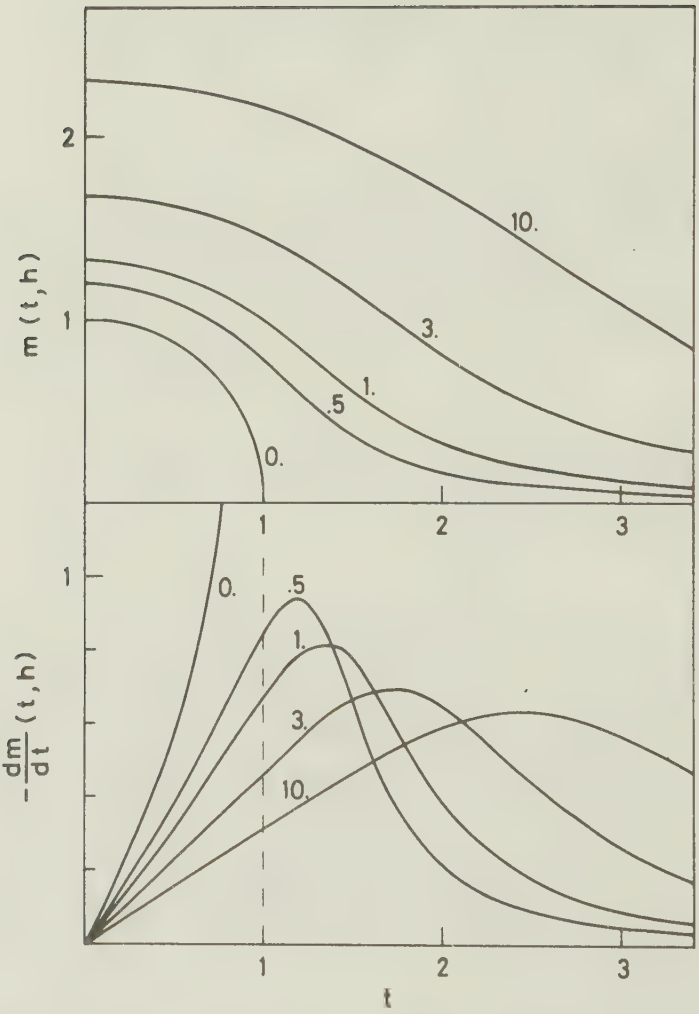


Fig. III-13. L'aimantation réduite, $m=M/M_{oo}$ et sa dérivée, $-dm/dt$, en fonction de la température réduite, $t=T/T_c$, pour différentes valeurs du champ réduit, $h=2\chi_{oo}H/M_{oo}$, dans le modèle itinérant (alliage ferromagnétique).

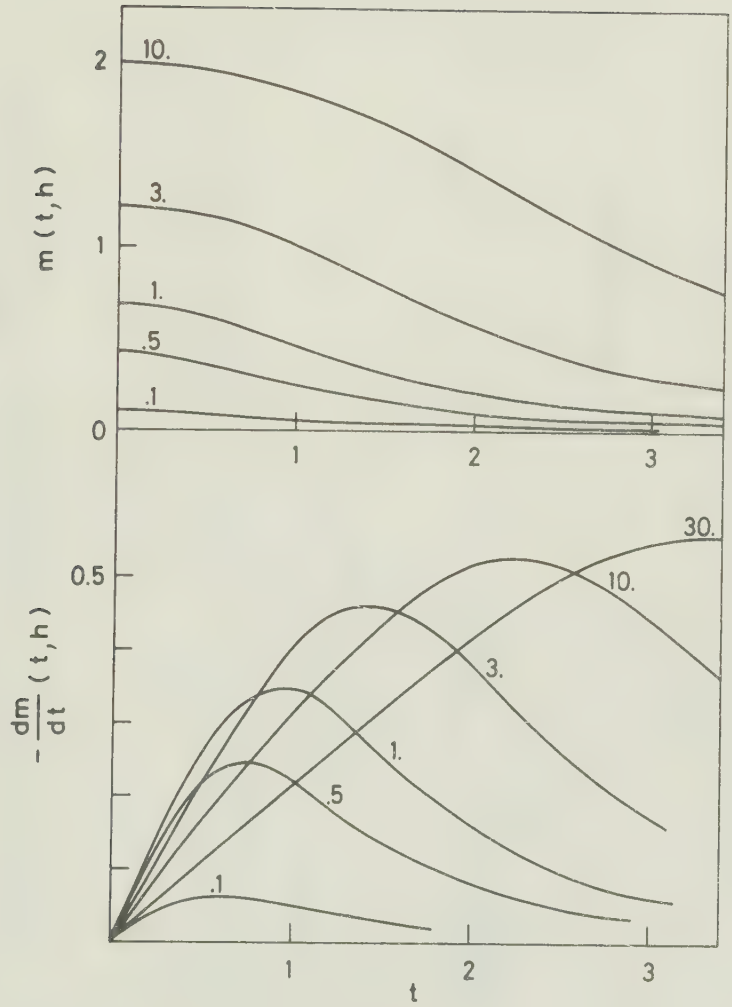


Fig. III-14. L'aimantation réduite, m, et sa dérivée, -dm/dt, en fonction de la température réduite, t, pour différentes valeurs du champ réduit, h, dans le modèle itinérant (alliage paramagnétique).

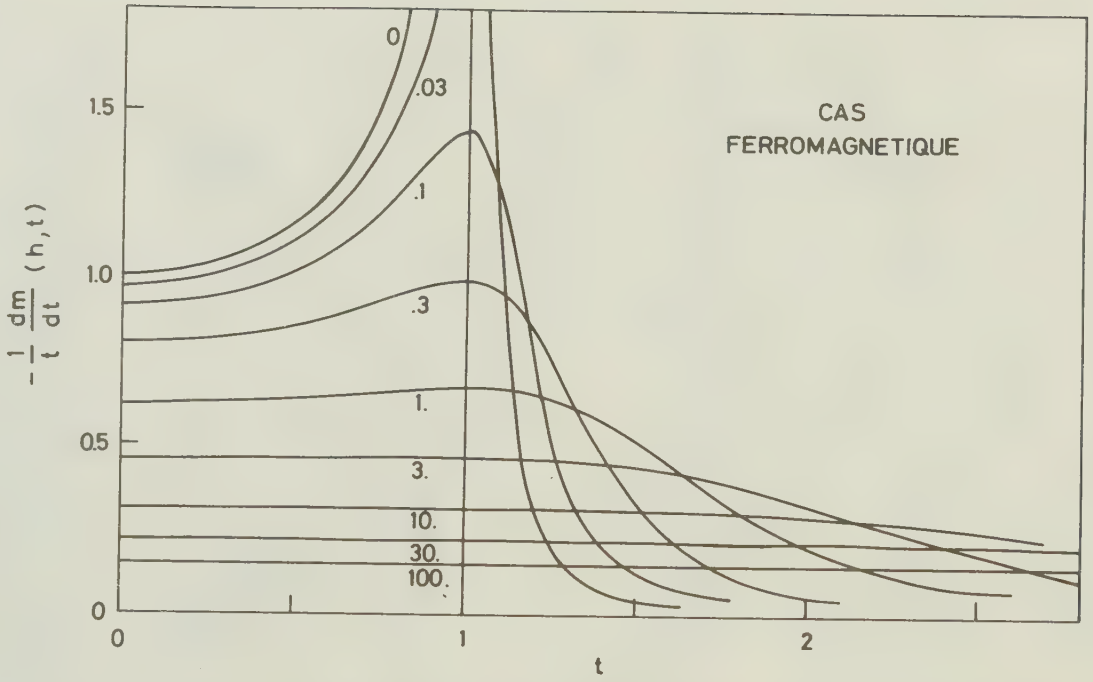


Fig. III-15. Variation en fonction de t de la dérivée de l'aimantation réduite, -dm/dt, divisée par la température réduite, t, pour différentes valeurs du champ réduit, h, dans le modèle itinérant.

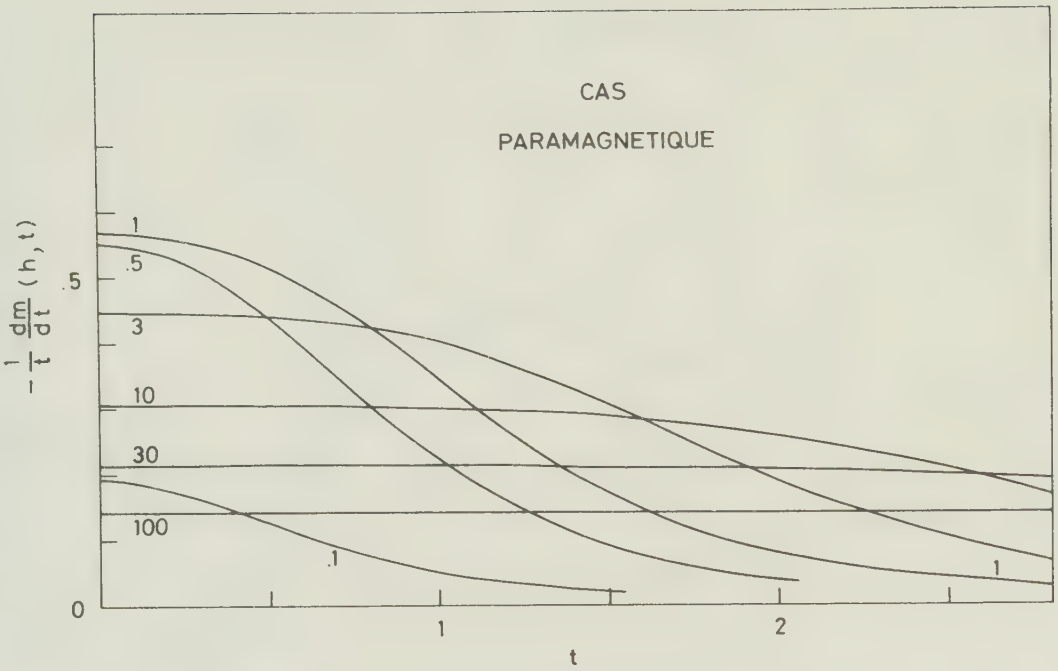


Fig. III-16. Variation en fonction de t de la dérivée de l'aimantation réduite, -dm/dt, divisée par la température réduite, t, pour différentes valeurs du champ réduit, h, dans le modèle itinérant.

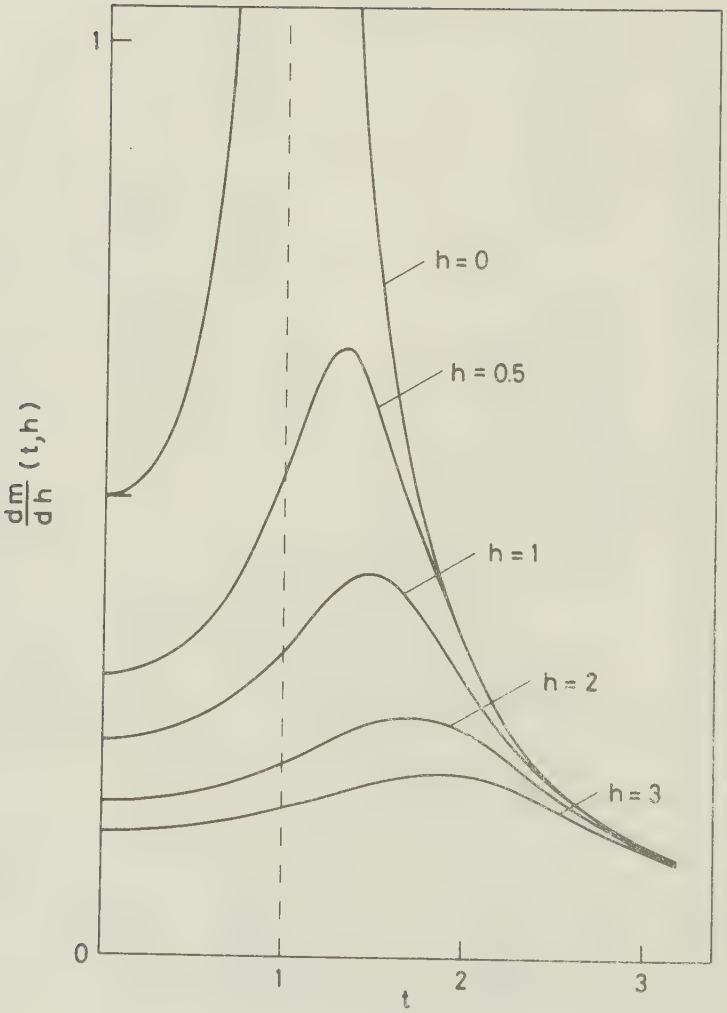


Fig. III-17. Variation de la susceptibilité différentielle, dm/dh, en fonction de la température réduite, t, pour différentes valeurs du champ réduit, h, dans le modèle itinérant (cas ferromagnétique).

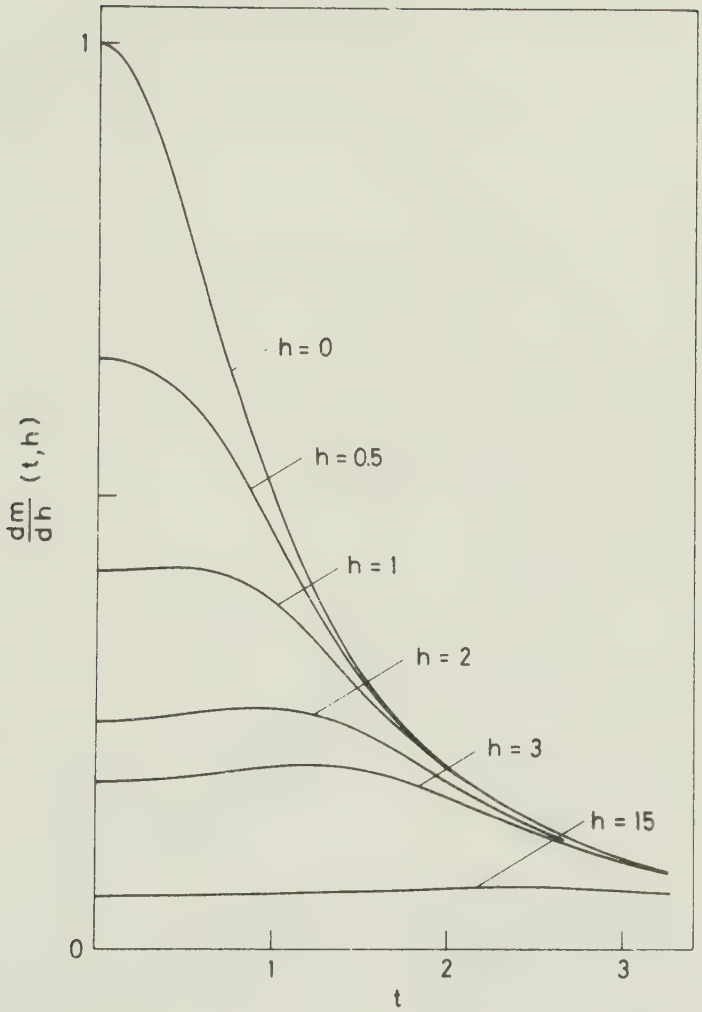


Fig. III-18. Variation de la susceptibilité différentielle, dm/dh, en fonction de la température réduite, t, pour différentes valeurs du champ réduit, h, dans le modèle itinérant (cas paramagnétique).

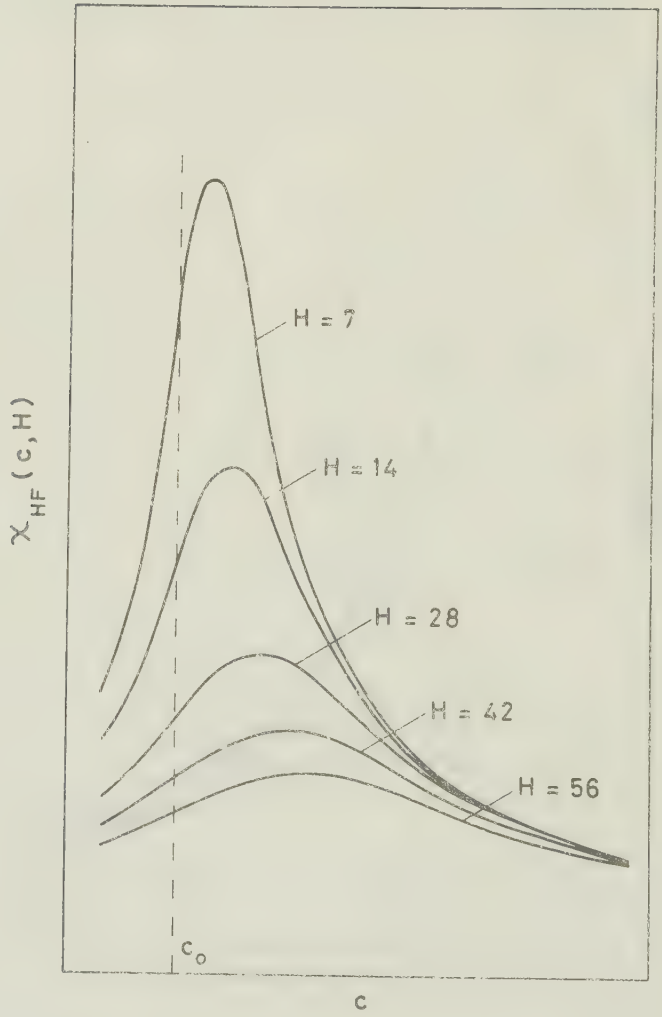


Fig. III-19. Variation de la susceptibilité différentielle, en champ magnétique donné, en fonction de la concentration de l'élément non magnétique, dans le modèle itinérant. (Choix particulier des paramètres d'après les mesures de Donzé sur NiRh. H ÷ kOe).

Nous en tirons parti dans la recherche des valeurs (χ_{oo}, M^2_{oo}, T^2_c) qui caractérisent la partie "homogène" de l'alliage. (Le retour aux variables habituelles se justifie par la référence directe aux expériences).

Utilité de la détermination de p

$$p(H,T) = \frac{M(H,T)}{\left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} + 3\chi_{oo}\frac{H}{M(H,T)}\right) T_c^2} \qquad \text{(III-13)}$$

En éliminant ($\chi_{oo}H$) entre (III-13) et (III-5), on obtient la relation

$$3\left(\frac{M^2(H,T)}{M^2_{oo}} - 1 + \frac{T^2}{T_c^2}\right) = 2\left(\frac{M(H,T)}{p(H,T)T_c^2} - 1 + \frac{T^2}{T_c^2}\right)$$

La solution de cette équation fournit une expression explicite de M(H,T) en fonction de T, p(H,T), M^2_{oo} et T^2_c :

$$M(H,T) = \frac{M^2_{oo}}{3p(H,T)} \pm \left[\left(\frac{M^2_{oo}}{3p(H,T)T_c^2}\right)^2 + \frac{M^2_{oo}}{3}\left(1-\frac{T^2}{T_c^2}\right)\right]^{1/2} \qquad \text{(III-14)}$$

Seul le cas T = o nous intéresse. Si l'alliage est ferromagnétique, seule la solution + est à considérer (M > o), tandis que dans le cas paramagnétique les deux solutions sont acceptables. Cela correspond, sur la figure 14, au fait que pour M_{oo}^2 et T_c^2 donnés, deux valeurs de h (donc deux valeurs de M) donnent le même p_o.

On obtient ainsi, par (III-13) une relation utile entre les paramètres de l'alliage, sous la forme

$$\chi_{oo} = f\,(M_{oo}^2 \;,\; T_c^2 \;,\; p_o\,(H)\;)$$

Plus précisément :

$$\chi_{oo} = \frac{M(H,o)}{3\,H}\left(\frac{M(H,o)}{p_o(H)T_c^2} - 1\right) \qquad \text{(III-15)}$$

où

$$M(H,o) = \frac{M_{oo}^2}{3p_o(H)T_c^2} \pm \left[\left(\frac{M_{oo}^2}{3p_o\,T_c^2}\right)^2 + \frac{M_{oo}^2}{3}\right]^{1/2}$$

En théorie les trois paramètres (χ_{oo}, M_{oo}^2, T_c^2) sont donc déterminés par la donnée de p_o, à une précision suffisante, pour trois valeurs du champ H. Au stade actuel des performances expérimentales, cette remarque reste assez académique.

Il est loisible de s'intéresser non seulement à p_o mais également à la position du maximum de $-\left.\frac{dM}{dT}\right|_H$ (T), à une température T_m qui est facile à déterminer expérimentalement. La condition $d^2M/dT^2=o$ fournit une relation extrêmement compliquée entre les paramètres, peu commode à utiliser pratiquement. Par contre, si l'on renonce à éliminer M, on obtient une expression simple qui peut servir à discriminer différentes "solutions" possibles (χ_{oo}, M_{oo}^2, T_c^2) si l'on connaît T_m :

$$\left(1-\frac{T_m^2}{T_c^2}+3\chi_{oo}\frac{H}{M(H,T_m)}\right)^2+\frac{T_m^2}{T_c^2}\left(1-\frac{T_m^2}{T_c^2}\right)=o \qquad \text{(III-16)}$$

où $M(H,T_m)$ est donnée par (III-5)

Nous vérifions immédiatement sur cette relation que $T_m > T_c$ pour un alliage ferromagnétique ;

par contre, dans le cas paramagnétique, T_m peut prendre n'importe quelle valeur, puisque T_c^2 est négatif (figures 13 et 14).

2) $\frac{dm}{dh}$ (h, t)

Nous ne nous étendrons pas beaucoup sur ce sujet, sinon pour indiquer l'allure de la susceptibilité en champ constant, en fonction de la température (figures 17 et 18) et de la concentration (figure 19). De telles mesures sont apparues à l'occasion dans la littérature sans que le rapprochement soit fait avec le modèle itinérant qui, néanmoins, les décrit fort bien. Nous y reviendrons plus loin.

Notre analyse fait parfois intervenir explicitement dM/dH mais nous n'avons pas utilisé la forme de sa variation avec H et T.

3-2 - Effet des fluctuations de l'aimantation et des paramètres de Landau

En présence de fluctuations, la relation (III-2) prend la forme (Mathon 1968) :

$$\left[A(T,c) + B(T,c)\, M^2(r) - C(T,c)\nabla^2\right] M(r) = H$$

Shtrikman et Wohlfarth (1972) ainsi que Yamada et Wohlfarth (1973) ont étudié les solutions de cette équation. Suivant que l'on peut négliger ou non les fluctuations de l'aimantation devant celles du paramètre A, on obtient deux types de solutions. Les tracés d'Arrott correspondants présentent, à bas champ des déviations qualitativement similaires à celles qui s'observent expérimentalement dans différents cas. Toutefois, il faut remarquer que les déviations calculées tendent vers zéro lorsque le champ augmente ou lorsque la température diffère suffisamment de T_c, ce qui n'est pas toujours observé expérimentalement. La figure 20 présente, dans un cas particulier, l'allure de la variation thermique de M, calculée d'après les deux travaux mentionnés ci-dessus. Le comportement à basse température observé sur l'alliage Ni V 10,4 % (figures 6 et 7) ne semble pas pouvoir s'expliquer par les fluctuations relativement faibles qui sont prises en considération ici. Il en est de même de la lente décroissance de - dM/dT avec T, qui ne correspond pas à l'allure de la figure 20. Autrement dit, en ce qui concerne nos alliages Ni V, la présence des amas magnétiques perturbe les mesures à un point tel qu'il n'est pas possible d'observer commodément l'effet des fluctuations plus faibles de l'aimantation.

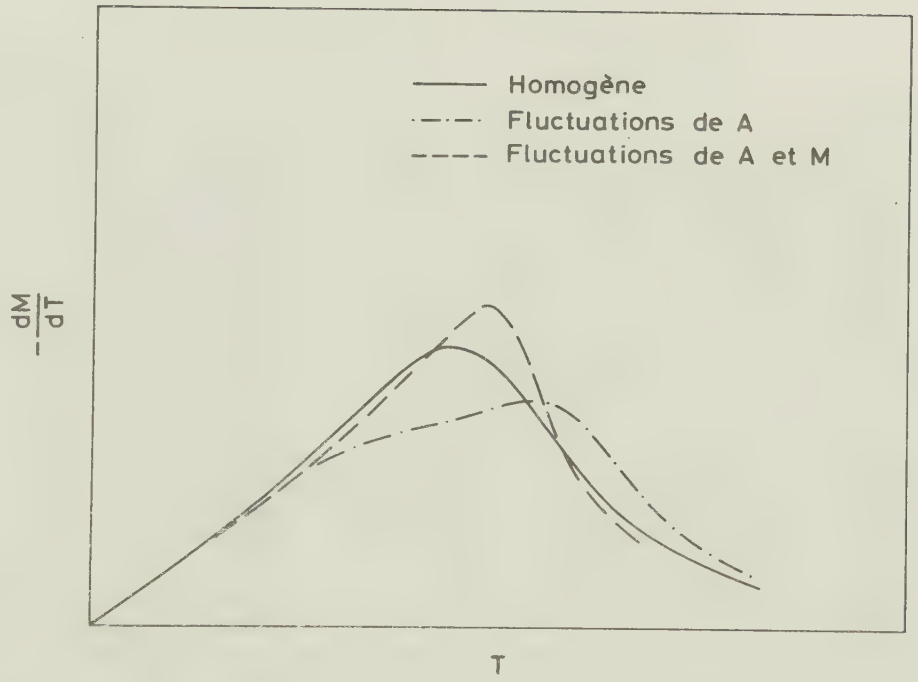


Fig. III-20. Effet qualitatif des fluctuations du paramètre de Landau A et de l'aimantation M sur la dérivée dM/dT en champ élevé (cas particulier).

3-3 - Description de la contribution des amas magnétiques

Nous supposons que l'aimantation des amas magnétiques peut être décrite par une fonction de Brillouin, $B_J(x)$, ou une somme de telles fonctions.

$$M = \sum_i N_i J_i g \mu_B \mathcal{B}_{J_i}(x_i) \qquad \text{(III-17)}$$

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

$$x = \frac{g J \mu_B H}{k T} + \lambda M$$

Les symboles ont leur signification habituelle ; le coefficient λ décrit une interaction éventuelle. Nous prenons $g = 2$, réservant pour une autre occasion d'alimenter la controverse entre les partisans des valeurs géantes de g ou de J, dans certains alliages. Relevons simplement qu'on ne peut pas mettre tous les "moments géants" dans le même sac. Les amas d'atomes magnétiques que nous considérons ici sont à distinguer des "nuages de polarisation" qui entourent

un atome magnétique isolé, dans une matrice de haute susceptibilité. Toutefois ces deux notions ont tendance à se rapprocher dans le cas d'un alliage "critique".

Il semble utile, pour fixer les idées, de rappeler quelques propriétés de la fonction de Brillouin :

1) "limite classique"

Si J est suffisamment grand (quelques dizaines) mais x petit, x/2J est assez faible pour qu'on puisse développer :

$$\frac{1}{2J}\coth\left(\frac{x}{2J}\right) = \frac{1}{2J}\left(\frac{2J}{x} + \frac{x}{6J} - \frac{x^3}{360\,J^3} + \ldots\right) \simeq \frac{1}{x}$$

Dans ces conditions $B_J(x) = \coth x - \frac{1}{x} = \mathcal{L}(x)$ et on obtient la fonction de Langevin $\mathcal{L}(x)$. Par contre, si x devient grand (champ élevé, très basse température) ce développement n'est plus possible. Les deux fonctions présentent donc une approche à la saturation différente. Cette approche est beaucoup plus rapide pour $B_J(x)$ que pour $\mathcal{L}(x)$. N.B. Si J est petit, de l'ordre de l'unité, $B_J(x) \neq \mathcal{L}(x)$, quel que soit x ; en particulier $B_J(x) = \mathcal{L}(x)\,\frac{J+1}{J}$ si $x \to 0$.

2) Dérivées de $B_J(x)$

Nous donnons ci-dessous l'expression des dérivées de $B_J(x)$ en fonction de la température et du champ magnétique, en l'absence d'interactions. $B_J(x)$ est une fonction de H/T ; il est utile de présenter ses dérivées sous cette même forme. Nous calculons donc les quantités :

$$- H \frac{dM}{dT} \quad \text{et} \quad T \frac{dM}{dH}$$

où $M = N g J \mu_B B_J(x)$

Ces fonctions sont commodes car on mesure souvent dM/dT à champ constant et dM/dH sur une isotherme. On déduit facilement :

$$-H \frac{dM}{dT} = \frac{N g^2 \mu_B^2}{4k} \left\{ \frac{H^2}{T^2} \left[\frac{1}{sh^2(\frac{x}{2J})} - \frac{(2J+1)^2}{sh^2(\frac{2J+1}{2J} x)} \right] \right\} \qquad \text{(III-1b)}$$

$$T \frac{dM}{dH} = \frac{N g^2 \mu_B^2}{4k} \left[\frac{1}{sh^2(\frac{x}{2J})} - \frac{(2J+1)^2}{sh^2(\frac{2J+1}{2J} x)} \right]$$

Si J est assez grand, ces expressions deviennent rapidement indépendantes de J, lorsque x croît, car le second terme du crochet devient négligeable devant le premier et $x/2J = g\ \mu_B\ H/kT$.

Les figures 21 et 22 permettent de visualiser ces dérivées. Les segments en trait interrompu décrivent le comportement de la fonction de Langevin. Ils présentent, sur les figures 21 et 22 respectivement une ordonnée et une pente égales à la constante de Boltzmann.

On peut remarquer les phénomènes de saturation, pour les petites valeurs de T/H. L'allure de la figure 21 permet de comprendre l'origine de la chute brutale de -dM/dT, à basse température, pour l'alliage de la figure 6.

En présence d'interactions ($\lambda \neq o$), les dérivées peuvent prendre des formes plus compliquées car le champ interne varie avec la température et le champ extérieur, par l'intermédiaire de l'aimantation. A basse température, lorsque M ne peut plus augmenter beaucoup, on retombe sur le cas H = cste, avec simplement une valeur plus élevée du champ. La forme caractéristique de dM/dT est donc préservée, tandis que sa décroissance s'amorce à une température plus élevée. On a donc là un moyen d'estimer l'ordre de grandeur du coefficient de champ moléculaire λ.

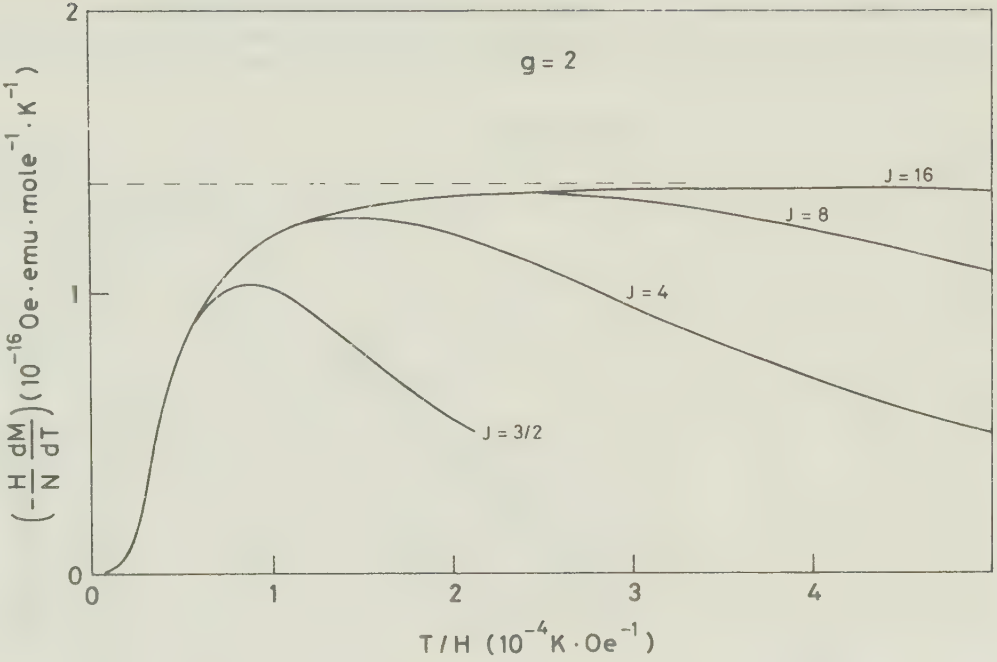


Fig. III-21. Représentation de la dérivée de l'aimantation, M, par rapport à la température, en fonction de T/H.
M est décrite par une fonction de Brillouin.
N = nombre des porteurs de moment $gJ\mu_B$. L'asymptote correspond à la fonction de Langevin.

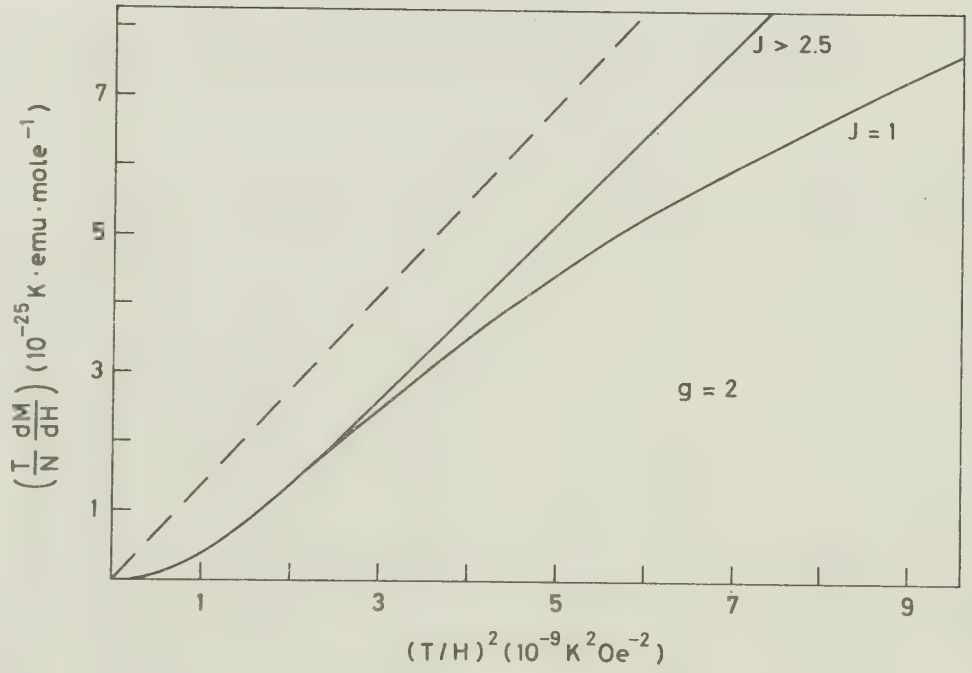


Fig. III-22. Représentation de la dérivée de l'aimantation, M, par rapport au champ magnétique, en fonction de $(T/H)^2$. M est décrite par une fonction de Brillouin. La droite en trait discontinu correspond à la fonction de Langevin.

3-4 Quelques cas limite

Nous avons défini, dans les paragraphes précédents, les deux termes principaux qui interviennent dans notre modèle. Il reste à mentionner la faible susceptibilité orbitale χ_c que nous avons déjà rencontrée au chapitre II. Elle peut jouer un certain rôle, surtout à haute température et dans les alliages paramagnétiques éloignés de la concentration critique. Nous pouvons maintenant considérer quelques cas limite ($T \to o$, $H \to o$, etc).

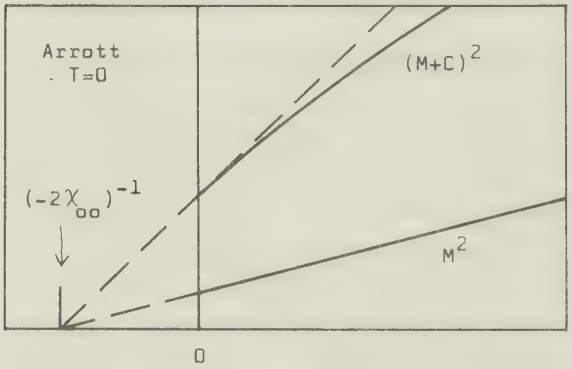
Tracés d'Arrott à basse température

A très basse température, le comportement de la fonction de Brillouin permet d'affirmer que l'aimantation des amas a atteint sa valeur de saturation, surtout en présence d'interactions. C'est ce qui explique que les tracés d'Arrott soient souvent presque rectilignes, déjà à 4.2°K. En effet, l'addition d'une constante, même relativement importante, au terme itinérant donné par (III-5) n'a que peu d'influence sur la rectitude de ces tracés. De plus - et c'est ce qui nous intéresse - l'abscisse à l'origine de la tangente en $H = o$ au tracé d'Arrott est inchangée par l'addition d'une constante à l'aimantation. Dans le cas ferromagnétique, il est facile d'établir la relation

$$\frac{1}{(M+C)^2}\left.\frac{d(M+C)^2}{d\left(\frac{H}{M+C}\right)}\right|_{H=o} - \frac{1}{M^2}\left.\frac{dM^2}{d\left(\frac{H}{M}\right)}\right|_{H=o} = 2\chi(o,T) \quad \text{(III-19)}$$

où M est solution de (III-5)
et C une constante.

Il est donc possible d'obtenir directement la valeur de χ_{oo}, même si les tracés d'Arrott sont fortement perturbés par la présence des amas.



Ajoutons que la présence du terme χ_c, indépendant de H, a pour effet d'atténuer la convexité du tracé d'Arrott de (M+C). Il est clair, dans ce cas, que l'abscisse à l'origine de la tangente est $-\frac{1}{2}(\chi_o + \chi_c)^{-1}$.

Susceptibilité initiale

En l'absence d'interactions entre les amas magnétiques, la susceptibilité initiale s'écrit, dans notre modèle :

$$\chi_i(T) = \frac{-2\chi_{oo}}{1 - \frac{T^2}{T_c^2}} + \sum_i \frac{N_i \mu_i^2}{3kT} + \chi_c \qquad \text{(III-20)}$$

où $\mu_i^2 = g^2 J_i (J_i+1) \mu_B^2$ est le "moment effectif" d'un amas, et N_i le nombre d'amas (par mole).

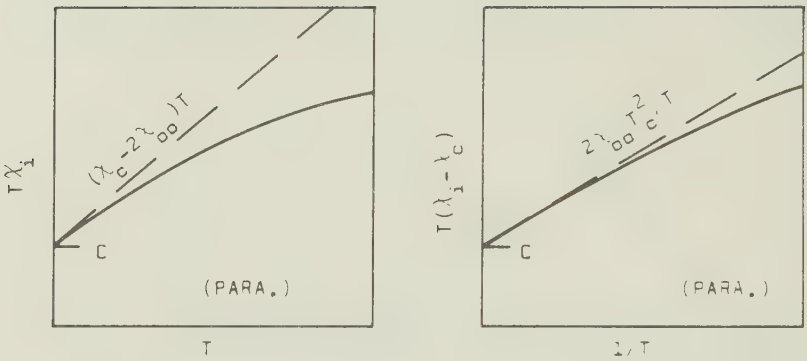
Si le modèle s'applique sans modifications, quelle que soit la température, il est utile de calculer $(T\chi_i)$, dans les alliages paramagnétiques :

$$T\chi_i = \frac{-2\chi_{oo} T}{1 - \frac{T^2}{T_c^2}} + \sum_i \frac{N_i \mu_i^2}{3k} + \chi_c T$$

et de considérer les cas limite :

$$\begin{aligned} T \to 0 \quad & T\chi_i \to (\chi_c - 2\chi_{oo}) T + C \\ T \to \infty \quad & T(\chi_i - \chi_c) \to \frac{2\chi_{oo} T_c^2}{T} + C \end{aligned} \qquad \text{(III-21)}$$

où $C = \sum_i \frac{N_i \mu_i^2}{3k}$.



En pratique, on peut s'attendre à une variation de la constante de Curie, C, avec la température, si les amas magnétiques se découplent en amas plus petits, à haute température (Amamou et al. 1975), et si des interactions interviennent à basse température. Il se peut aussi que la contribution du terme itinérant ne suive pas la loi en T^2, à haute température. Les diagrammes ci-dessus peuvent servir de test à ce sujet.

3-5 - Avantages du modèle

Il est évident qu'aucun modèle simplifié n'est capable de décrire quantitativement toutes les observations expérimentales dans les alliages qui nous intéressent. Toutefois, il en est qui y parviennent bien mieux que d'autres.

Amorçons la discussion en disant quelques mots du modèle que Kouvel et ses collaborateurs appliquent aux alliages Ni Cu et Ni Rh (Kouvel et al. 197o, Muellner et al. 1975). Ce modèle a le mérite d'être très simple puisqu'il ne fait intervenir que des amas magnétiques et une susceptibilité superposée, $\chi'(T)$, qui ne dépend que faiblement de la température. La transition à l'état ferromagnétique est attribuée à une interaction entre les moments des amas, lesquels suivent une loi de Curie-Weiss.

Susceptibilité en champs élevés

Il faut se rendre à l'évidence que l'application du modèle ci-dessus à des alliages tels que Ni Rh n'est pas justifiée. Ces alliages, au voisinage de la concentration critique présentent, tout comme les Ni Pt, de nombreux traits caractéristiques du faible magnétisme itinérant : en particulier la variation de la susceptibilité en champs élevés avec la concentration et la température présente l'allure des figures (III-19) et (III-17) respectivement. Ces observations sont bien difficiles à expliquer par la seule présence des amas magnétiques (en interaction

ou non) ; pour une fonction de Brillouin la susceptibilité s'annule en champ élevé et à basse température. C'est ce que nous avons représenté sur la figure 23. La prise en considération d'une large distribution de la grandeur des amas magnétiques n'améliore en rien le comportement qualitatif de ces courbes qui tendent inexorablement vers zéro à basse température, même en l'absence d'interaction.

Susceptibilité initiale

La description de la susceptibilité initiale des alliages paramagnétiques par la superposition d'un terme Curie-Weiss (avec $\theta < o$) et de $\chi'(T)$ appelle les commentaires suivants :

1 - Le processus de linéarisation de $(\chi_i - \chi')^{-1}$ tel qu'il est décrit par Muellner et al. (1975), est une entreprise hasardeuse. Appliqué aux alliages Ni Cr par Besnus et al. (1972 a) il introduit artificiellement un minimum de la constante de Curie-Weiss, C. Ce minimum disparaît dès qu'on décrit le comportement des amas par une loi de Curie, C/T, ce qui est tout à fait raisonnable dans les alliages paramagnétiques. Il est clair qu'il y a mille façons de décomposer une fonction, pour autant qu'on laisse "flotter" un paramètre - ici $\chi'(T)$. Remarquons que ce terme à caractère "correctif" finit, dans l'analyse de Muellner, par dominer nettement le terme Curie-Weiss lorsqu'on s'éloigne de la concentration critique. Dans ce domaine,

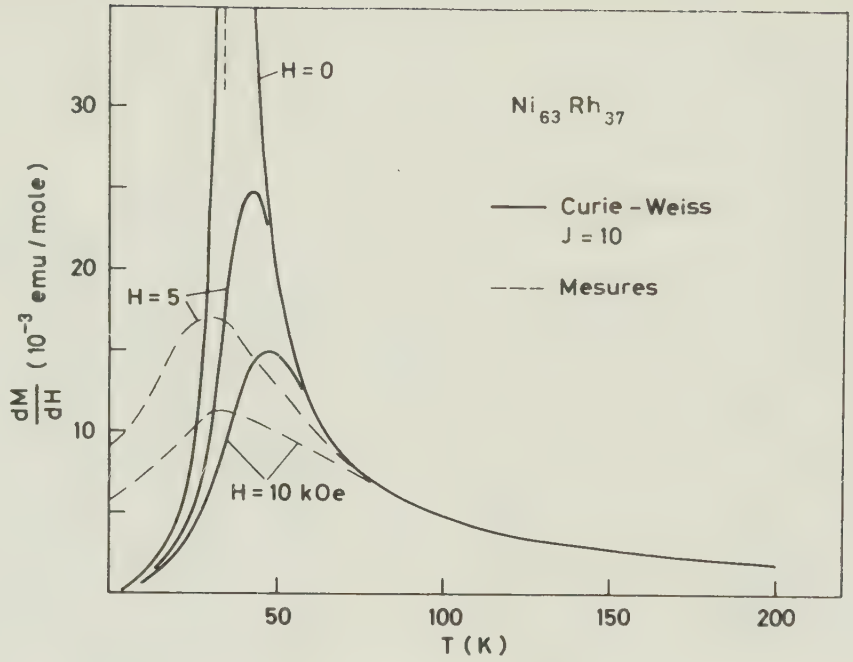


Fig. III-23. Susceptibilité différentielle, en champ fixe, de l'alliage NiRh 37%, en fonction de la température. Courbes continues : modèle de Muellner et al. (1975). Courbes discontinues : mesures de Donzé (1969).

il suffirait d'un rien pour modifier la loi de Curie-Weiss en loi de Curie ; les valeurs de $\chi'(T)$ n'en seraient que peu modifiées ; on obtiendrait donc aussi un terme quadratique en T, en accord avec le modèle itinérant. Gageons qu'une telle analyse, qui évite le malheureux $\theta < o$, difficile à justifier ici, peut être appliquée avec succès à tous les alliages Ni Rh paramagnétiques.

La contribution quadratique en T a également été détectée par Amamou et al. (1975) dans la susceptibilité des alliages Ni V paramagnétiques. Ces auteurs attribuent ce comportement à la présence d'amas "presque magnétiques" dont la susceptibilité suivrait une loi

$$\chi'' = \frac{C''}{T+\theta''}$$

Ce terme a le désavantage de ne pas être constant près de T = o et aussi de ne pas dépendre du champ magnétique. La variation thermique de ($\chi''H$) - constamment décroissante - est donc très différente de celle du terme itinérant (figure 14) que nous substituons à ($\chi''H$). Nous verrons que l'expérience est en accord avec cette dernière figure.

Concentration d'amas

Dans les alliages ferromagnétiques, l'attribution de l'aimantation totale aux amas (à χ'H près) conduit à des valeurs trop élevées de la concentration d'amas magnétiques. Muellner trouve une valeur de l'ordre de 0,5 % dans Ni Rh, à la concentration critique, si chaque amas possède un moment de 20 μ_B. Cela correspond à un arrangement de sphères contiguës, de 100 atomes chacune :

C'est là un domaine bien étroit pour construire un moment magnétique de 20 μ_B, dans un alliage où 1 atome sur 3 est un atome de rhodium... Il semble difficile d'imaginer que l'aimantation ne soit pas relativement homogène.

C'est bien ce que nous supposons dans notre analyse. Dans les alliages Ni V, pourtant plus inhomogènes que les Ni Rh, nous décelons une concentration d'amas inférieure d'un ordre de grandeur à celle que nous venons de mentionner - ce qui correspond à la probabilité de présence de grands amas de nickel pur (environ 50 atomes).

"Problème de $v_1^2 < 0$"

Lors d'une tentative d'application numérique du modèle itinérant aux alliages Ni_3Al, une difficulté s'est présentée qui, depuis lors a préoccupé plus d'un chercheur : en introduisant dans les calculs la valeur de la densité d'états au niveau de Fermi, telle qu'elle est obtenue par la mesure de la chaleur spécifique électronique, de Chatel et de Boer (1969) ont obtenu une valeur négative du carré de la première dérivée de cette densité d'états.

Le point de départ du calcul est l'équation (III-5)

$$\frac{M^2(H,T)}{M_{oo}^2} = 1 - \frac{T^2}{T_c^2} + 2\,\chi_{oo}\,\frac{H}{M(H,T)}$$

Dans le modèle du faible magnétisme itinérant (Edwards et al. 1968), les paramètres qui interviennent ci-dessus s'expriment en fonction de la densité

d'états, N, au niveau de Fermi (par atome et par spin), de ses dérivées réduites,

$$\nu_m = \frac{1}{N} \left[\frac{d^m N}{d\varepsilon^m} \right]_{\varepsilon = \varepsilon_F}$$

et d'un coefficient $\bar{U} = UN$ décrivant l'interaction coulombienne entre les électrons de spin opposés.

$$\left.\begin{aligned} M_{oo}^2 &= 24 \ (N_A \ N\mu_B)^2 \ \frac{\bar{U} - 1}{3 \ \nu_1^2 - \nu_2} \\ T_c^2 &= \frac{6}{\pi^2 \ k^2} \ \frac{\bar{U} - 1}{\nu_1^2 - \nu_2} \\ \chi_{oo} &= \frac{N_A \ N \ \mu_B^2}{\bar{U} - 1} \end{aligned}\right\} \quad \text{(III-22)}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro.

Nous n'entrerons pas dans la discussion détaillée des résultats expérimentaux qui conduisent à la valeur $v_1^2 < o$, dans les alliages Ni_3Al. Signalons seulement une condition suffisante pour que $v_1^2 \geqslant o$, qui à notre connaissance n'a jamais été exprimée, bien qu'elle découle directement de (III-22) :

$$N \geqslant \frac{M_{oo}}{2\,\pi\,k\,N_A\,\mu_B.T_c} \Longrightarrow v_1^2 \geqslant o \qquad \text{(III-23)}$$

Si $N \div e\,V^{-1}\,spin^{-1}$

$M_{oo} \div emu\,.\,mole^{-1}$

$T_c \div K$

il vient

$$N \geqslant 0{,}331 \cdot \frac{M_{oo}}{T_c}$$

Dans le cas des alliages Ni_3Al, il suffirait d'une faible diminution de M_{oo} pour que cette relation

soit satisfaite. Par ailleurs, on sait que des amas de nickel, même en très faible concentration, peuvent apporter une contribution substantielle à l'aimantation, dans un alliage faiblement magnétique.

Il importe donc de déterminer M_{oo} et T_c sans ambiguïté. C'est le but que nous proposons dans la section suivante, sur les alliages Ni V.

III-4 - APPLICATION DU MODELE

Nous montrons dans cette section, que les courbes d'aimantation des alliages Ni V faiblement magnétiques peuvent être décrites quantitativement par le modèle qui superpose la contribution des amas magnétiques, caractérisés par les paramètres (N,J,λ) au terme itinérant $(\chi_{oo}, M_{oo}^2, T_c^2)$.

Ce modèle est très simplifié car il n'introduit qu'une seule variété de moments géants, $\mu = g J\mu_B$, alors que tout porte à croire qu'une large distribution de moments serait plus adéquate. Il est clair que l'introduction de cette distribution diminue les écarts entre le modèle et l'expérience, en particulier dans le domaine paramagnétique (Amamou et al. 1975). Pour ne pas multiplier le nombre des paramètres, on peut s'en tenir à une valeur moyenne de μ, surtout dans les alliages où une interaction entre les moments se manifeste. En effet, cette interaction - d'échange plutôt que magnétostatique, vu son importance - n'est probablement pas de portée infinie et n'est décrite qu'en première approximation par un champ moléculaire (λM). Il est donc illusoire, dans ce cas, de raffiner la description des moments. N'oublions pas que ceux-ci sont considérés, dans notre analyse, plutôt comme des "parasites", en vertu de la faible fraction de l'alliage qu'ils représentent ($\sim$ 1 % pour 13 % at. V ; $\sim$ 10 % pour 10 % at. V).

Le terme $\chi_c H$ que nous soustrayons systématiquement, d'après les mesures de Bölling (1968), n'est pas un paramètre à part entière. Son influence est très faible sur les courbes d'aimantation à basse température. Quelle que soit son origine - terme orbital ou transfert de charges à haute température - il apparaît nettement dans les mesures de susceptibilité à haute température ; il est logique d'en tenir compte dans les alliages très faiblement magnétiques.

Il est compréhensible que des critiques virulentes accueillent bien souvent les tentatives de "curve fitting" - d'ajustement d'un certain nombre de paramètres pour obtenir un écart minimum. Ce n'est pas notre façon de procéder ; nos paramètres sont déterminés de manière univoque par les résultats expérimentaux. L'ordre dans lequel ces paramètres sont déterminés n'est pas immuable : pour un alliage ferromagnétique, on peut dire que la présence des amas perturbe le terme itinérant, alors que dans le cas d'un paramagnétique faible, l'aimantation d'une infime concentration d'amas peut dominer les autres termes. Les paramètres les plus faciles à extraire ne sont donc pas les mêmes dans tous les cas.

La question du bien-fondé du modèle a déjà été abordée dans ce qui précède. Des détails significatifs ne manqueront pas de se présenter dans l'analyse qui suit. En particulier, nous considérons comme encourageant, après avoir étudié

chaque alliage séparément, d'obtenir une variation régulière des paramètres, en fonction de la concentration. Nous pensons ici aux paramètres de Landau, A et B, au nombre et au moment magnétique des amas.

Examinons quelques alliages, en commençant par l'un de ceux que nous avons étudiés le plus en détail.

4-1 - Alliage Ni V 10,4 % at. V (ferromagnétique)

Les tracés d'Arrott expérimentaux (figure 1) sont rectilignes à basse température et en champs élevés ; cela suggère que, pour des températures inférieures à 10-15 °K, l'alliage pourrait se comporter "idéalement", c'est-à-dire suivant l'équation (III-5). Les mesures de dM/dT (figure 7) permettent de tester cette hypothèse, au moyen de la variation initiale, $p_o(H)$, de cette dérivée (voir équ. III-13).

$$p_o(28\ \text{kOe.}) = 0.170 \pm 0.01$$
$$p_o(68\ \text{kOe.}) = 0.093 \pm 0.007 \quad (\text{emu.mole}^{-1}\text{k}^{-2})$$

Montrons qu'il n'existe aucun ensemble de paramètres (χ_{oo}, M_{oo}^2 , T_c^2) compatibles avec ces valeurs de $p_o(H)$. Nous utilisons la relation (III-15) qui exprime χ_{oo} en fonction de p_o, M_{oo}^2 et T_c^2, pour construire les diagrammes de la figure 24.

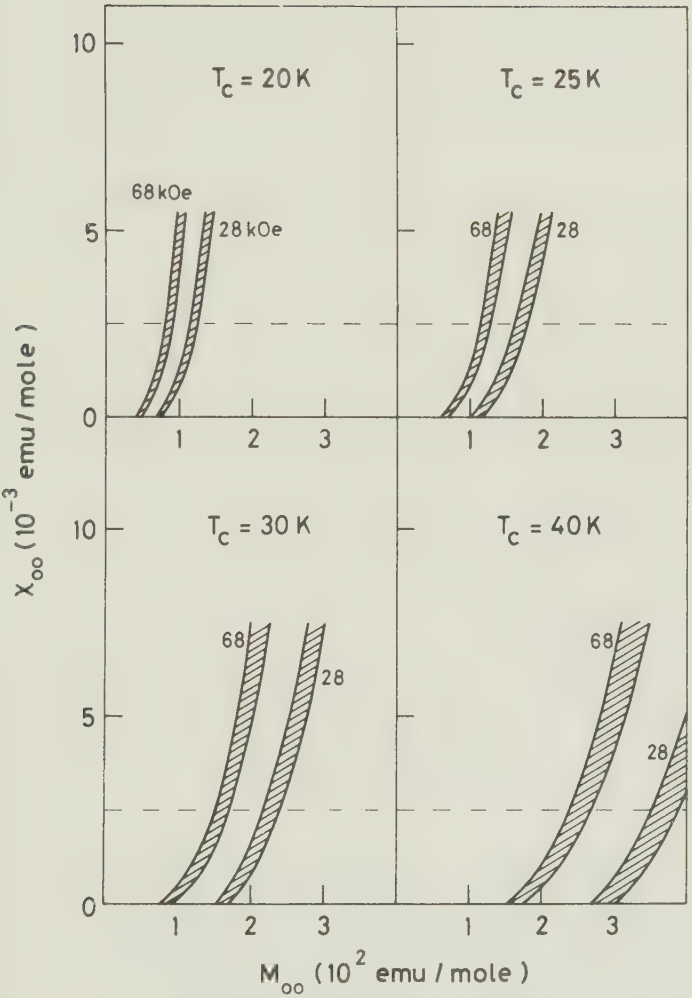


Fig. III-24. Application à l'alliage NiV 10.4% de la relation (III-15) reliant χ_{oo}, M_{oo}^2, T_c^2 et $p_o(H)$ (voir texte). La valeur maximale de χ_{oo}, donnée par les tracés d'Arrott, est représentée par la droite en trait discontinu.

Les parties hâchurées représentent, compte tenu des incertitudes sur p_o, le domaine d'existence des solutions $(M_{oo}, \chi_{oo})(H)$, pour T_c donné. On voit clairement que, quel que soit T_c, les valeurs expérimentales de $p_o(H)$ ne sont pas compatibles entre elles.

C'est une des raisons pour lesquelles nous interprétons le net changement de pente de dM/dT, vers 10°K, par la présence d'amas magnétiques, décrits par une fonction de Brillouin. La figure 8 montre, de plus, que les moments géants interagissent d'une manière ou d'une autre, car la courbe en trait interrompu, calculée en tenant compte du seul champ extérieur, présente un maximum à une température trop basse.

Introduisons, pour la commodité de la discussion, les abréviations suivantes :

Aimantation des amas : M^B (pour Brillouin)

Terme itinérant : M^W (pour Stoner-Wohlfarth)

Détermination des paramètres

a) $p_o(H)$

Ayant admis l'existence de la contribution des amas, nous sommes conduits, par l'allure générale de la figure 6, à choisir un terme itinérant tel que p_o soit égal à la pente de dM/dT dans un domaine où dM^B/dT varie peu.

On obtient ainsi $p_o(28\ kOe) = 6,5.10^{-2}$ emu.mole^{-1}.k^{-2}. Remarquons qu'il est avantageux de travailler dans un champ aussi élevé que possible, pour autant que les incertitudes de mesure ne deviennent pas trop importantes.

b) χ_{oo}

A basse température, la tangente à l'origine des tracés d'Arrott fournit, même en présence d'amas, une bonne valeur de χ_{oo}, en vertu de la relation (III-19). On peut estimer ici que

$$\chi_{oo} = (2 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ emu/mole}$$

L'ordonnée à l'origine, à 4.2°K, donne pratiquement la valeur de $(M_{oo} + M_{\infty}^{B})^2$, où M_{∞}^{B} est la contribution maximale des amas :

$$M_{\infty}^{B} = \Sigma\ N\ g\ J\ \mu_B$$

c) T_c^2

Les tracés d'Arrott, ou la susceptibilité initiale qu'on en déduit (figure 5) indiquent que la température de Curie, T_c, est comprise entre 25 et 30°K.

Ici, on peut soulever le problème suivant : la divergence de χ_i est-elle liée à la transition de phase décrite par le terme itinérant, ou bien à une interaction des clusters? Cette dernière interprétation est celle de Kouvel et al. (1970). Nous suggérons une interprétation où la transition de la "matrice" à l'état ferromagnétique favorise l'alignement des moments géants qu'elle contient. La divergence de χ_i indique donc bien T_c.

d) M_{oo}^2

La valeur de M_{oo}^2 doit être compatible avec celles de $p_o(H)$, χ_{oo} et T_c^2 que nous venons de déterminer. Nous faisons donc usage de la relation (III-15) pour construire des diagrammes semblables à ceux de la figure 24. Compte tenu des incertitudes, M_{oo} se trouve confiné dans le domaine :

$$M_{oo} = (80 \pm 20) \text{ emu/mole.}$$

La position du maximum de dM/dT (figure 6), dont nous n'avons pas encore fait usage, permet de choisir la solution la plus favorable. Le fait que les maxima des courbes calculées tombent d'eux-mêmes

dans le domaine de température adéquat constitue, dans une certaine mesure, une justification du modèle choisi.

A ce stade de l'analyse, il est possible de calculer la différence :

$$\frac{dM^B}{dT} = \frac{dM}{dT} - \frac{dM^W}{dT}$$

qui représente la dérivée de l'aimantation des amas. En vertu de (III-18) cette grandeur varie environ comme 1/H, en l'absence d'interactions ; cette propriété ne peut donc pas être testée commodément ici. Ce sera plus facile dans le cas de l'alliage Ni V 11,4 % dans lequel les interactions jouent un rôle mineur.

e) N, J

Comme nous venons de le faire remarquer, les paramètres qui décrivent les amas magnétiques sont moins faciles à déterminer ici que dans un alliage paramagnétique.

La figure 25 montre, en effet, que le terme $M^B = M - M^W - \chi_c H$ n'est pas une fonction unique de H/T, quelle que soit la température. En d'autres termes, la susceptibilité initiale à haute température, à laquelle le terme itinérant ne contribue que faiblement, ne suit pas une loi de Curie, C/T. Nous ne pouvons pas adopter le point de vue de Bölling (1968) qui attribue le caractère quadratique en T de χ_i^{-1} au terme itinérant, car, répétons-le, l'ordre de grandeur de la susceptibilité χ_i est en désaccord avec la valeur de χ_{oo}, déterminée à basse température, dans l'état ferromagnétique. Toutefois, la forme de χ_i suggère d'introduire un champ moléculaire, $H^* = \lambda M^W$; dans ces conditions, la variation quadratique de χ_i serait simplement le reflet de celle de $\chi_o(T)$:

$$\chi(T) = \chi_o(T) + (1 + \lambda \chi_o(T)) \frac{C}{T} \qquad \text{(III-24)}$$

avec $$\chi_o(T) = \frac{- 2 \chi_{oo}}{1 - \frac{T^2}{T_c^2}}$$

et $$C = \Sigma \frac{N g^2 J (J + 1) \mu_B^2}{3 k}$$

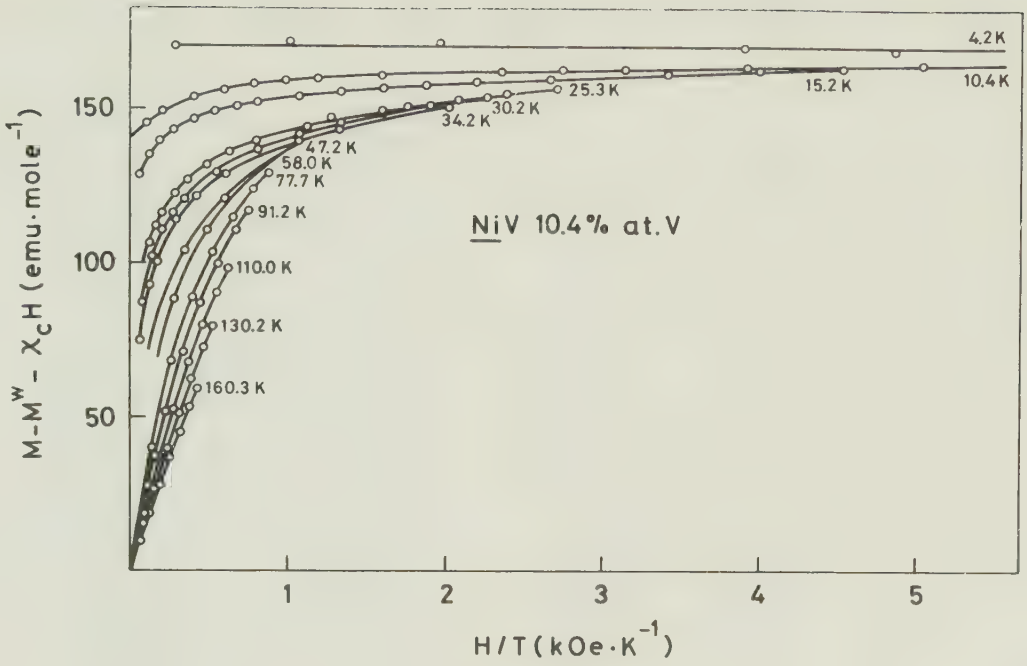


Fig. III-25. La contribution des amas magnétiques à l'aimantation, M^B, en fonction de H/T, à différentes températures, dans l'alliage NiV 10.4%.

D'après cette analyse, on obtient, en faisant usage des valeurs de χ_{oo} et T_c déterminées auparavant :

$$C \simeq 0{,}13 \text{ emu.mole}^{-1} \text{ . K}$$

$$\lambda \simeq 2 \times 10^{3} \text{ mole . emu}^{-1}$$

En adoptant, d'autre part, une valeur de M^B_{oo} de 168 emu/mole (figure 25), on obtient, pour N et $\bar{\mu} = g \bar{J} \mu_B$:

$$N = 5{,}8 \times 10^{20} \text{ mole}^{-1}$$

$$\bar{\mu} = 31 \mu_B$$

Cette valeur de 31 μ_B est en accord avec les valeurs généralement admises des moments géants dans les alliages Ni V (Amamou et al. 1975).

Les courbes d'aimantation calculées au moyen des paramètres déterminés ci-dessus sont comparées avec les résultats expérimentaux, sur la figure 26, ce qui amplifie les différences. L'accord est satisfaisant si l'on songe que le modèle proposé par Kouvel et al. (1970) conduirait à des droites horizontales, à basse température.

Si la variation thermique de l'aimantation n'est pas très bien reproduite, en-dessous de T_c, cela provient de la description de l'"interaction" par le champ moléculaire λM^W ; ce champ permet de décrire facilement la variation de $\chi_i(T)$ mais son effet est un peu trop grand à basse température. Par contre, si l'on introduit à sa place un champ λM^B décrivant une interaction "directe" entre les moments géants, l'accord sur dM/dT peut être amélioré à basse température (courbe calculée, figure 6) mais il est moins bon à haute température : la courbure de χ_i^{-1} est perdue.

Le problème des interactions constitue un sujet en lui-même. Ici, notre propos est plutôt d'étudier le comportement magnétique de la majorité des atomes de l'alliage que d'analyser celui des amas qui le perturbent.

Relevons encore que, dans cet alliage, l'allure des tracés d'Arrott à haute température ne dépend pour ainsi dire que des valeurs de μ et de N. La parallélisme de ces tracés pour différentes températures, observé ici, n'indique donc pas forcément que le modèle itinérant est applicable sans précautions.

Toujours sur la figure 26, nous n'avons pas recherché un "fit" parfait de χ_i, au-dessus de 77°K, afin de faire mieux ressortir l'utilité d'une distribution des valeurs de J. La concavité vers le haut

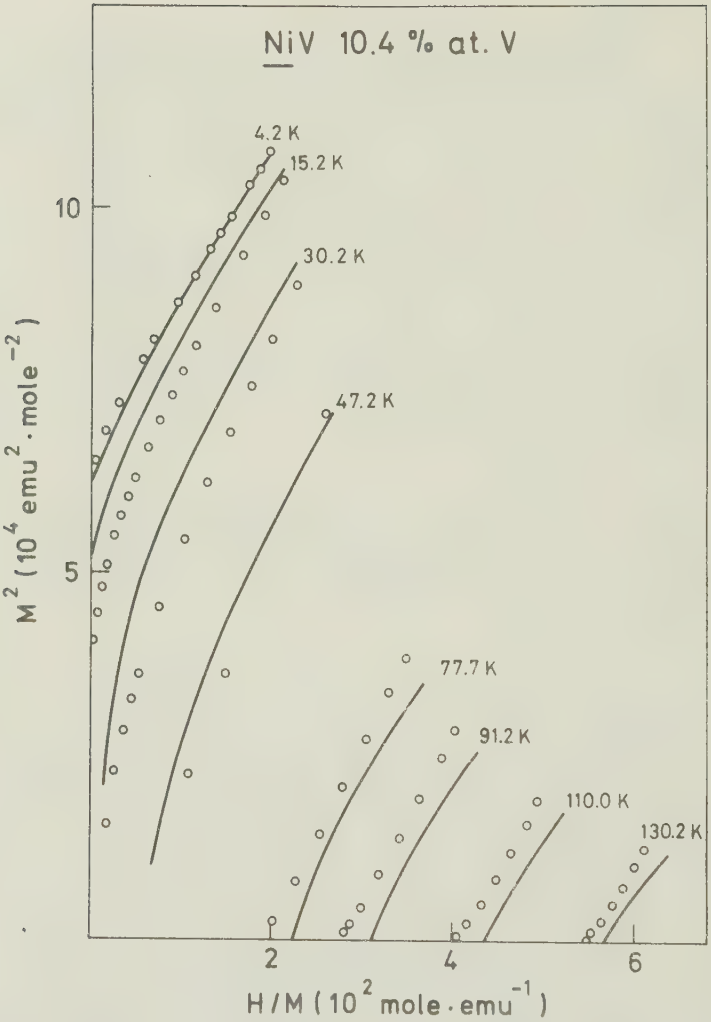


Fig. III-26. Tracés d'Arrott, M^2 vs. H/M, de l'alliage NiV 10.4% à différentes températures. Les courbes sont calculées en ajoutant au terme itinérant la contribution des amas magnétiques (moment unique; avec interaction).

des tracés d'Arrott expérimentaux, qui ne se retrouve pas sur les courbes calculées avec une valeur unique de J, apparaîtrait si l'on introduisait une distribution.

Mentionnons enfin qu'il est possible d'expliquer, dans une certaine mesure, l'allure de la susceptibilité initiale en supposant que les amas magnétiques se découplent en unités plus petites, à haute température (Amamou et al. 1975). Cela conduit à une loi de Curie avec une constante C(T) qui décroît avec T, faisant apparaître une concavité vers le haut de $\chi_i^{-1}(T)$. Il s'agit donc là d'une interaction dépendant explicitement de la température. Cette notion est à retenir, bien qu'elle soit difficile à introduire dans les calculs. Pour plus de simplicité, nous avons choisi de nous restreindre à des moments géants dont le nombre et la grandeur sont indépendants de T dans le domaine étudié ($T < 200°K$).

4-2 - Alliage Ni V 11,4 % at. V (paramagnétique)

L'examen des tracés d'Arrott de cet alliage (figure 31) donne fort peu de renseignements : on ne peut en déduire ni χ_{oo} ni T_c^2, encore moins M_{oo}^2. La susceptibilité initiale qu'on en extrait (figure 5) ne diverge pas à basse température. Il semble que cet alliage puisse être traité comme un paramagnétique à 0°K dont le comportement est fortement perturbé par la présence des amas magnétiques.

Pour tenter de séparer les différentes contributions à l'aimantation, plaçons-nous dans les conditions les plus favorables et considérons :

1 - La variation thermique de M (figure 27) dans des champs suffisamment élevés pour que la variation du terme itinérant, dM^W/dT, commence à dominer celle de l'aimantation des amas, dM^B/dT.

2 - La susceptibilité différentielle en champ élevé et à basse température qui doit varier comme dM^W/dH.

3 - La susceptibilité initiale à des températures suffisamment élevées (20-80°K) pour que l'effet des interactions demeure faible (figure 28).

Nous disposons donc des renseignements suivants :

1 - La figure 27 permet de déterminer la valeur de p_o en champ élevé :

$$p_o(68\ kOe) = (4 \pm 0{,}5) \times 10^{-2}\ emu.mole^{-1}\ k^{-2}$$

Dans un premier temps, nous n'utilisons que les résultats obtenus dans le champ le plus élevé.

2 - Les courbes d'aimantation à basse température fournissent la valeur de la susceptibilité χ_{HF} :

$$\chi_{HF}(4{,}2\ K;\ 60\ kOe) - \chi_c \simeq \frac{dM^W}{dH}\ (4{,}2\ K;\ 60\ kOe)$$

$$= 6 \times 10^{-4}\ emu.mole^{-1}$$

(χ_c vaut ici 2×10^{-4} emu.mole^{-1})

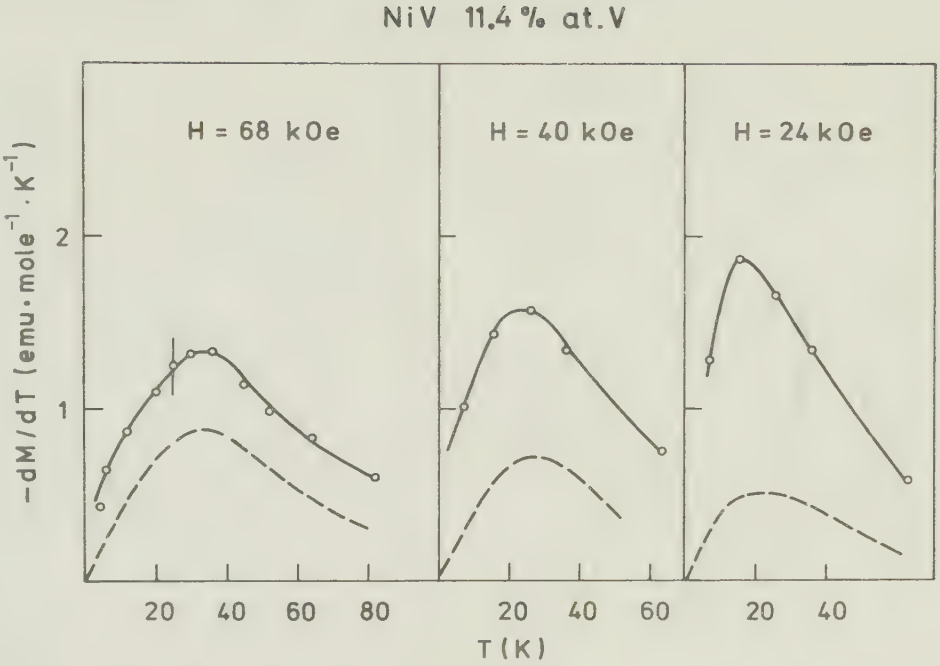


Fig. III-27. La dérivée de l'aimantation en champ élevé de NiV 11.4% par rapport à la température, en fonction de la température. Les courbes en trait discontinu représentent la dérivée du terme itinérant. L'alliage est paramagnétique à 0 K.

3 - Par le moyen de la figure 28, où nous reportons la grandeur $T(\chi_i - \chi_c)$ en fonction de $1/T$, nous pouvons estimer le produit :

$$\chi_{oo}\, T_c^2 \simeq 1{,}6 \text{ emu.mole}^{-1}\,.K^2$$

ainsi que la constante de Curie, C :

$$C = \Sigma \frac{N g^2 J\,(J+1)\,\mu_B^2}{3\,k} \simeq 6{,}3 \times 10^{-2} \text{ emu.mole}^{-1} k^{-1}$$

Remarquons, sur cette figure, l'effet des interactions à basse température qui empêchent $T(\chi_i - \chi_c)$ de tendre vers C pour $1/T \to \infty$.

Nous déterminons la "solution" $(\chi_{oo}, M_{oo}^2, T_c^2)$ qui satisfait ces trois conditions, par le procédé suivant : M_{oo}^2 est choisi comme paramètre ; χ_{oo} et T_c^2 sont alors déterminés simultanément - en utilisant $p_o(H)$ et la relation (III-15) - par la condition :

$$\chi_{oo}\,(p_o(H),\, M_{oo}^2,\, T_c^2) \equiv \frac{\chi_{oo} T_c^2}{T_c^2}$$

avec $(\chi_{oo}\, T_c^2) = 1{,}6$.

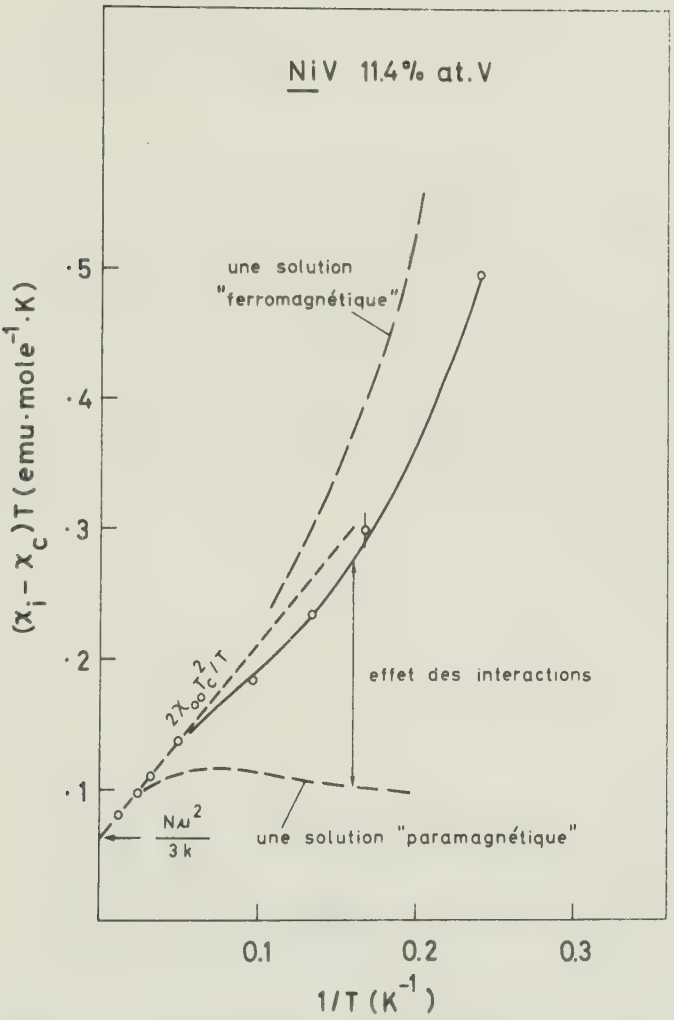


Fig. III-28. Application de la relation (III-21) à l'alliage NiV 11.4%. Cette représentation de la susceptibilité initiale permet de déterminer la constante de Curie des amas et le produit $\chi_{oo}T_c^2$.

Il ne reste plus qu'à choisir la solution qui s'accorde avec la valeur expérimentale de dM^W/dH (4,2 K ; 60 kOe).

Nous aurions pu discriminer les solutions en utilisant la position du maximum de dM^W/dT, par la relation (III-16), au lieu de faire intervenir χ_{HF}. Il est donc très encourageant de constater que le maximum des courbes calculées (en trait interrompu sur la figure 27) correspond bien aux valeurs expérimentales.

Les paramètres qui décrivent le terme itinérant M^W, prennent les valeurs suivantes :

$$-\chi_{oo} = 6,8 \times 10^{-4} \text{ emu.mole}^{-1}$$

$$-M_{oo}^2 = 7,0 \times 10^3 \text{ emu}^2 \text{ . mole}^{-2}$$

$$-T_c^2 = 1,2 \times 10^3 \text{ K}^2$$

On obtient une vérification supplémentaire de la cohérence du modèle en calculant ensuite, pour les trois champs de la figure 27, les différences entre le terme itinérant et les valeurs expérimentales. On trouve ainsi la variation thermique de l'aimantation des amas :

$$\frac{dM^B}{dT} = \frac{dM}{dT} - \frac{dM^W}{dT}$$

Dans le domaine de champ et de température où les interactions ne jouent pas un trop grand rôle, la figure 29 montre que la grandeur

$$H \frac{dM^B}{dT} \quad \text{est une fonction unique de } T/H,$$

conformément à la relation (III-18). Par contre, la figure 30, où nous reportons le terme M^B lui-même en fonction de H/T, montre que les interactions ne peuvent pas être négligées à basse température.

La valeur du nombre total N, des amas, découle directement de la figure 29, car la valeur maximum de $- H \frac{dM^B}{dT}$ est environ égale à Nk, pour autant que J soit assez grand. Nous obtenons

$$N \simeq 2{,}6 \times 10^{20} \text{ mole}^{-1}$$

c'est-à-dire une concentration d'amas inférieure à 5×10^{-4}.

L'allure de $H \frac{dM^B}{dT}$ pourrait fournir une estimation de la valeur moyenne de J, mais il est plus sûr de considérer la valeur de la constante de Curie, C, déterminée plus haut (chiffre 3). On obtient alors $J \simeq 16$, ce qui cadre bien avec les résultats de l'alliage précédent (10.4 % V) où le moment moyen des amas était également de l'ordre de 30 μ_B.

La courbe calculée, sur la figure 29, obtenue avec les valeurs de N et J déterminés ci-dessus, est en heureux accord avec l'expérience.

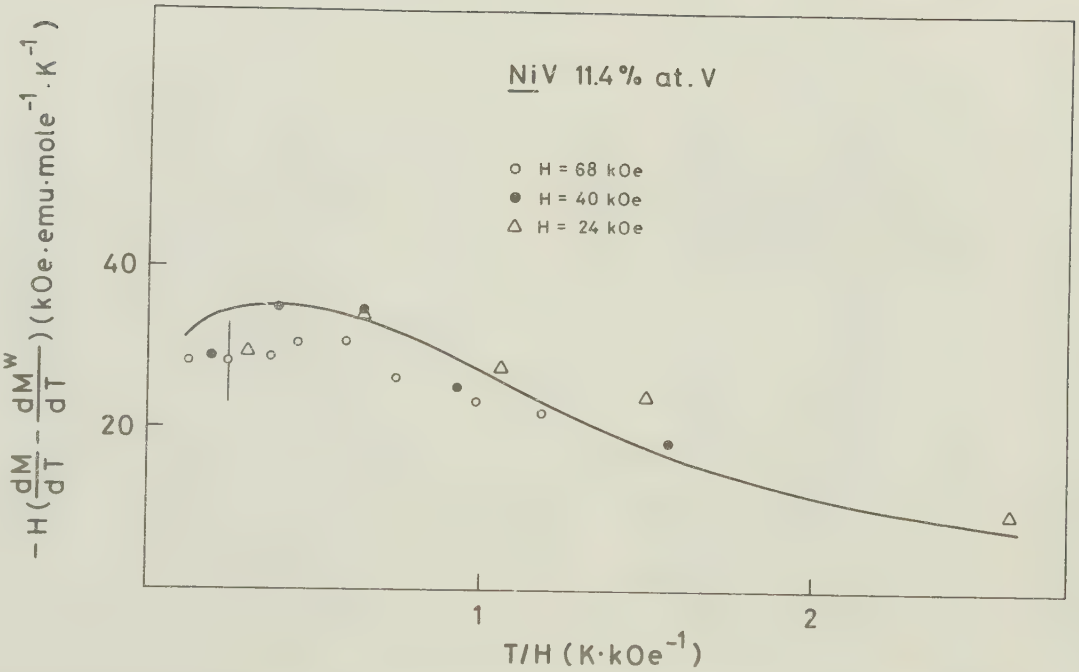


Fig. III-29. La dérivée de l'aimantation des amas par rapport à la température, obtenue par soustraction de dM^W/dT et multipliée par H est une fonction unique de T/H (relation III-18) dans l'alliage NiV 11.4%. La courbe est calculée avec $B_{16}(x)$.

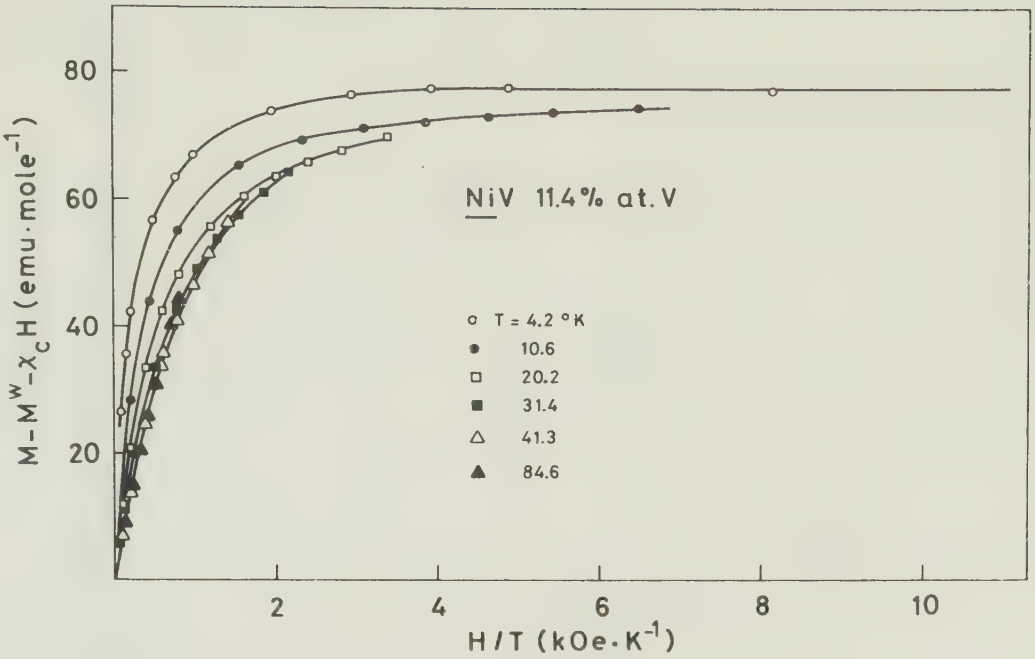


Fig. III-30. L'aimantation des amas, $M^B=M-M^W-\chi_c H$, en fonction de H/T dans l'alliage NiV 11.4%. Les déviations en dessous de T=20.2 K sont attribuées aux interactions.

Sur les figures 31 et 32, nous avons superposé les tracés d'Arrott expérimentaux et les courbes calculées d'après notre modèle. Les courbes de la figure 31 sont obtenues en faisant intervenir un faible champ moléculaire et la valeur unique J = 16, tandis que la figure 32 montre l'effet d'une distribution des valeurs du moment magnétique des amas : 10 % des amas portent un moment de 80 μ_B et suffisent à donner une meilleure courbure aux tracés d'Arrott. L'interaction est supposée nulle, dans ce cas. La comparaison des figures 31 et 32 montre que le champ moléculaire décrivant les interactions est petit en comparaison des champs extérieurs que nous pouvons atteindre.

Remarque : Si l'on connaît :

$\Sigma N_i \mu_i$ (figure 30)

$\Sigma N_i \mu_i^2$ (donné par C)

ΣN_i (figure 29)

μ_1 ($\sim 30 \mu_B$)

il est possible de définir sans ambiguïté une distribution à deux moments :

$$(N_1 ; \mu_1 ; N_2 ; \mu_2)$$

qui donne une idée de la distribution réelle des moments.

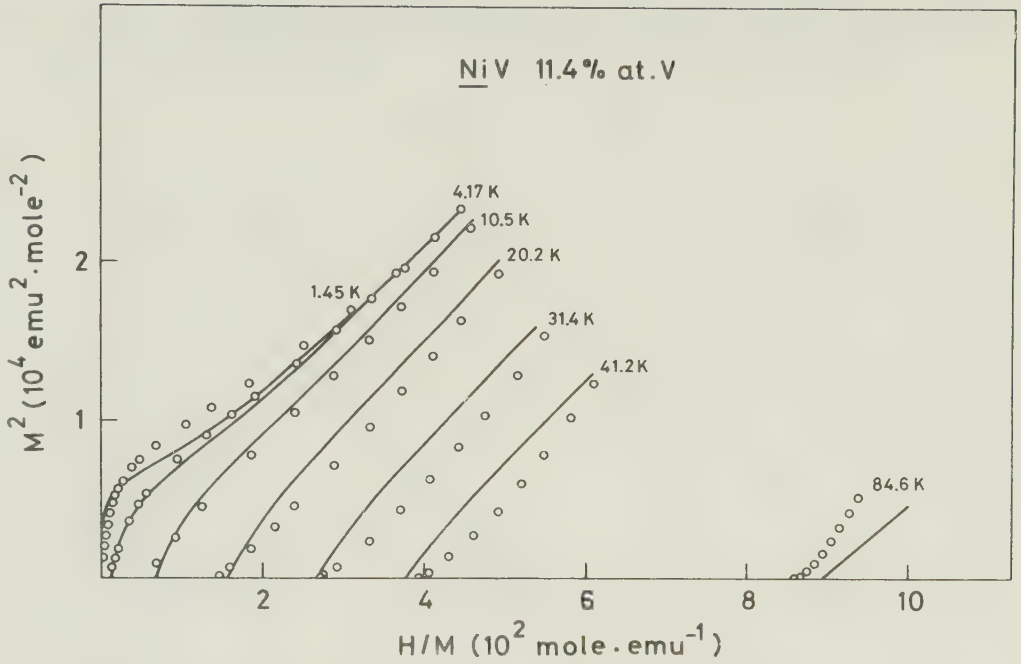


Fig. III-31. Tracés d'Arrott de l'alliage NiV 11.4% à différentes températures. Les courbes sont calculées avec une valeur unique du moment des amas ($33\mu_B$) et λ=800 mole.emu^{-1}. Les paramètres qui décrivent le terme itinérant sont donnés dans le texte.

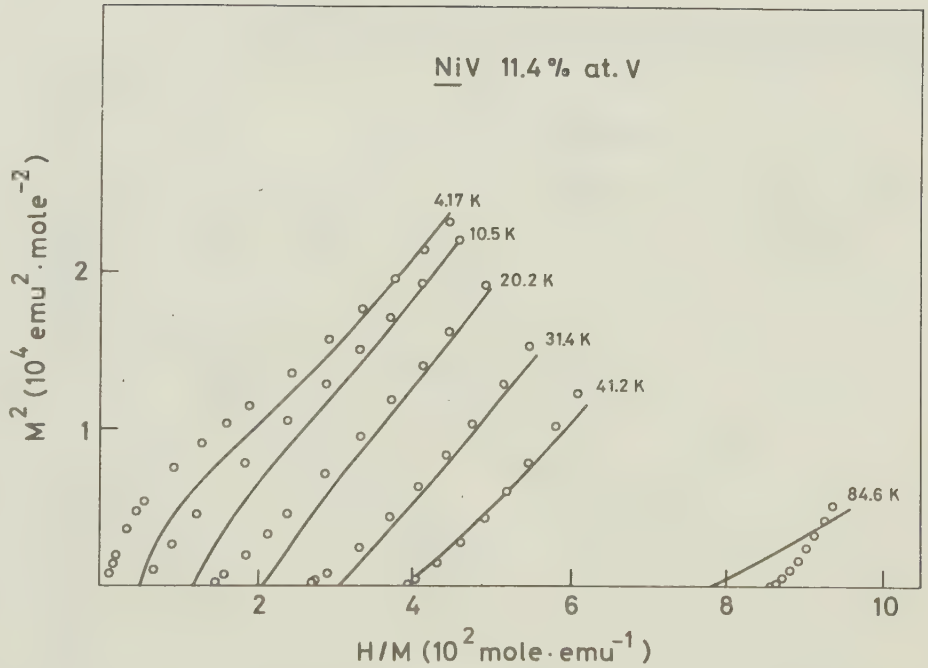


Fig. III-32. Tracés d'Arrott de l'alliage NiV 11.4% à différentes températures. Les courbes sont calculées avec une distribution à deux moments ($33\mu_B$, $80\mu_B$), sans interaction, et les paramètres de la fig. 31, en ce qui concerne le terme itinérant.

Toujours sur la figure 32, remarquons que la variation calculée de H/M, à 84,6 K, est plus rapide que la variation observée. C'est un effet du découplage possible des moments géants à haute température.

Les figures 31 et 32 montrent donc que l'introduction d'une distribution des valeurs de J et un traitement plus correct des interactions devrait permettre de décrire avec succès les courbes d'aimantation, même à bas champ. De plus, il ne faut pas oublier que les paramètres qui décrivent le terme itinérant peuvent également fluctuer quelque peu au sein de l'alliage.

4-3 - Alliage Ni V 12.4 % at. V (paramagnétique)

Cet alliage contient une proportion de vanadium nettement supérieure à la concentration critique ($\sim$10,8 % at. V). A bas champ et à basse température son comportement magnétique dépend fortement de la contribution des amas, bien que ceux-ci ne représentent guère plus de 1 % des atomes de l'alliage. Par contre, en champs élevés, le terme itinérant devient dominant. Les tracés d'Arrott de cet alliage sont représentés sur la figure 1.

L'interaction entre les amas peut être négligée, ce qui permet, sur la figure 33, de déterminer la constante de Curie, C, et la susceptibilité caractéristique, χ_{oo} au moyen des mesures de susceptibilité initiale à basse température et de l'expression (III-21). Nous obtenons

$$C = (9 \pm 1) \times 10^{-3} \text{ emu/mole}$$

$$-\chi_{oo} = (2,9 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ emu/mole}$$

avec $\chi_c = 2,3 \times 10^{-4}$ emu/mole.

Les mesures de $(H \frac{dM}{dT})$ à basse température et en champ élevé fournissent une bonne valeur du nombre total N des amas, puisque $\frac{dM^W}{dT}$ tend vers zéro lorsque la température décroît. La figure 34 permet d'estimer :

$$N = (1,5 \pm 0,1) \times 10^{20} \text{ mole}^{-1}$$

Le fait que $(H \frac{dM}{dT})$ ne soit pas une fonction de T/H indique qu'une contribution supplémentaire ($\frac{dM^W}{dT}$) vient s'ajouter à $\frac{dM^B}{dT}$. Une manière plus quantitative de s'en convaincre est la suivante : en combinant la valeur de N à celle de

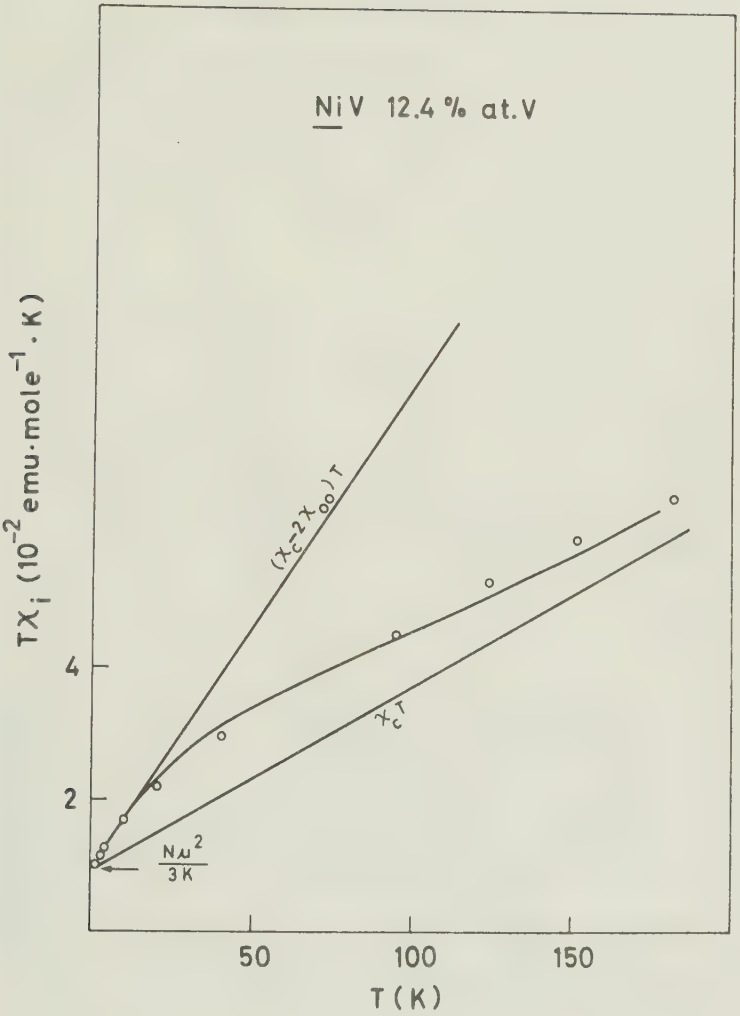


Fig. III-33. Application de la relation (III-21) à l'alliage NiV 12.4%. Cette représentation de la susceptibilité initiale permet de déterminer la constante de Curie et le paramètre χ_{oo}.

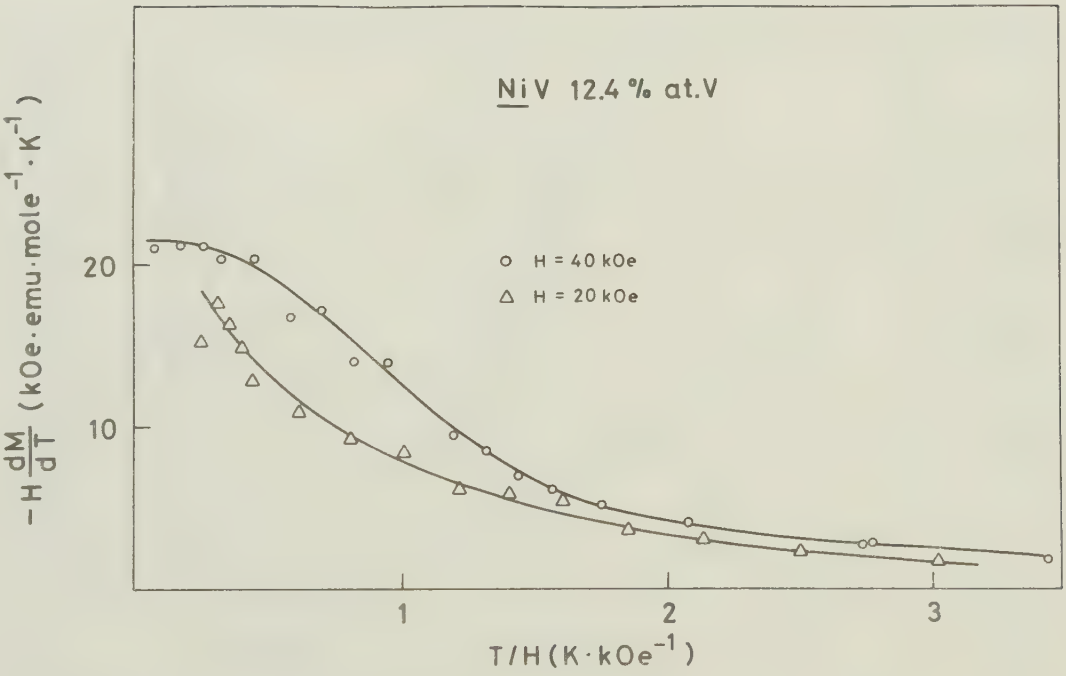
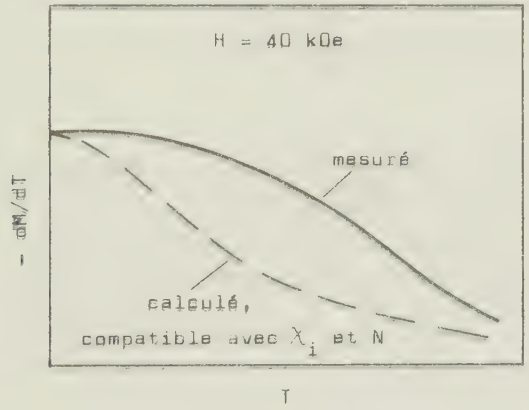


Fig. III-34. Représentation de la dérivée de l'aimantation de NiV 12.4% sous la forme -H dM/dT, en fonction de T/H. Les courbes pour différents champs se superposent mal, ce qui indique la présence d'un terme supplémentaire (M^W).

la constante de Curie, on obtient un moment magnétique moyen trop faible pour rendre compte des valeurs expérimentales de dM/dT ;



L'introduction d'une distribution des valeurs de J ne ferait qu'aggraver le désaccord à basse température. Il ressort clairement de ces observations qu'un terme présentant un maximum à une température de quelques dizaines de °K vient s'ajouter à $(-\frac{dM^B}{dT})$. Le terme $(-\frac{dM^W}{dT})$ possède justement cette propriété.

Il nous manque encore les valeurs de T_ε^2 et de M_{gg}^2. Celle de T_ε^2 s'obtient à partir de la

susceptibilité initiale, χ_i ; la relation (III-20) peut s'écrire :

$$(\chi^W)^{-1} \equiv \frac{1 - \frac{T^2}{T_c^2}}{- 2\chi_{oo}} = (\chi_i - \frac{C}{T} - \chi_c)^{-1}$$

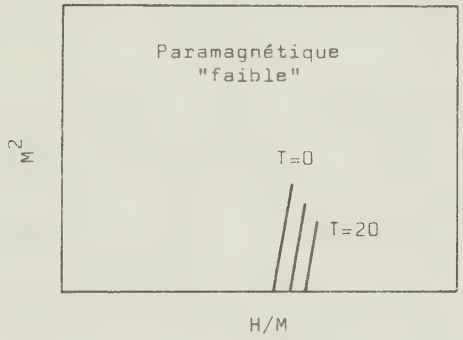
En accord avec les observations d'Amamou et al. (1975), nous trouvons que $(\chi^W)^{-1}$ n'est plus quadratique en T au-dessus de 100°K, pour χ_c constant. Des mesures à basse température, nous déduisons la valeur de T_c^2 :

$$- T_c^2 = (2,5 \pm 0,5) \times 10^3 \ K^2$$

Quant à M_{oo}^2, son influence sur les valeurs de l'aimantation est si faible que sa valeur est difficile à déterminer avec précision pour cet alliage faiblement magnétique. La différence $(\frac{dM}{dT} - \frac{dM^B}{dT})_H$ permet d'estimer son ordre de grandeur :

$$- M_{oo}^2 \simeq 10^4 \ emu^2/mole^2.$$

Rappelons que $2\chi_{oo} M^2_{oo}$ est la pente des tracés d'Arrott ; le schéma qui suit illustre le peu d'influence de M^2_{oo}, pour un alliage faiblement paramagnétique, tant que H ne devient pas extrêmement grand :



La figure 35 montre l'effet de la soustraction du terme $(-\frac{dM^W}{dT})$ de la variation thermique de l'aimantation. Il reste la contribution $(-\frac{dM^B}{dT})$ qui, bien mieux que sur la figure 34, vérifie la relation

$$-H\left.\frac{dM^B}{dT}\right|_H = f\ (T/H)$$

La figure 35 montre également que l'introduction d'une distribution des valeurs de J a peu d'effet sur $\frac{dM^B}{dT}$. Il est difficile de choisir entre les deux courbes, (a) et (b), calculées au moyen de la fonction de Brillouin, avec les paramètres suivants :

courbe (a) : $\begin{cases} J_1 = 4 & N_1 = 1.3 \times 10^{20} \text{ mole}^{-1} \\ J_2 = 15 & N_2 = 0.42 \times 10^{20} \text{ mole}^{-1} \end{cases}$

courbe (b) : $J = 7,5 \qquad N = 1.55 \times 10^{20} \text{ mole}^{-1}$

Par contre, la valeur de la constante de Curie, C est très sensible à l'introduction de grands moments magnétiques. La valeur de C déterminée plus haut est compatible avec la distribution de la courbe (a), obtenue en introduisant une valeur expérimentale de l'amplitude $\Sigma N_i \mu_i$ et en choisissant $J_1=4$. Rappelons que toutes les distributions qui correspondent à la même susceptibilité initiale et à la même amplitude conduisent à des courbes d'aimantation pratiquement indistinguables les unes des autres. Nous ne prétendons donc pas déterminer des valeurs exactes de J ; l'expérience montre simplement que ces valeurs sont distribuées.

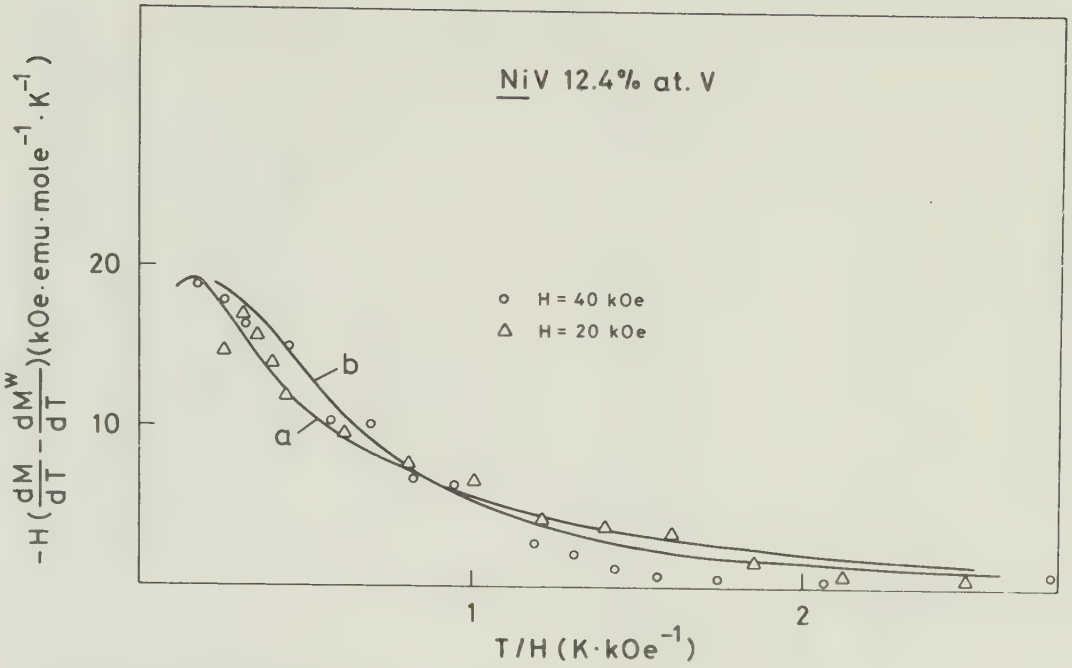


Fig. III-35. L'effet de la soustraction de dM^W/dT sur les courbes de la figure 34. Courbes calculées (a) : distribution à deux moments (J_1=4; J_2=15); (b) : moment unique J=7.5 (voir texte).

Les tracés d'Arrott de la figure 36 ont été calculés avec la distribution (a) et les paramètres suivants :

$$- \chi_{oo} = 2{,}3 \times 10^{-4} \text{ emu/mole}$$

$$- M^2_{oo} = 2 \times 10^4 \quad \text{emu}^2/\text{mole}^2$$

$$- T_c^2 = 3 \times 10^3 \quad K^2$$

L'accord entre ces courbes et les points expérimentaux est très satisfaisant. A titre indicatif, pour T = 10.3 K, le rapport M^W/M^B change d'un facteur 4 entre H $\simeq$ 0 et H = 68 kOe :

$$H \simeq o \quad : \quad M^B \simeq 2\, M^W$$

$$H = 68 \text{ kOe}: \quad M^W \simeq 2\, M^B$$

Mentionnons que la courbe à 1.5 K a été calculée avant que les mesures ne soient effectuées. Nous ne disposons pas d'un appareillage qui permette de mesurer l'aimantation au-dessous de 1.5 K et de tester les prédictions de notre modèle, pour 0,1 K, par exemple. Toutefois, il est possible de déceler une tendance à la convexité sur les mesures à 1,5 K, en champs faibles.

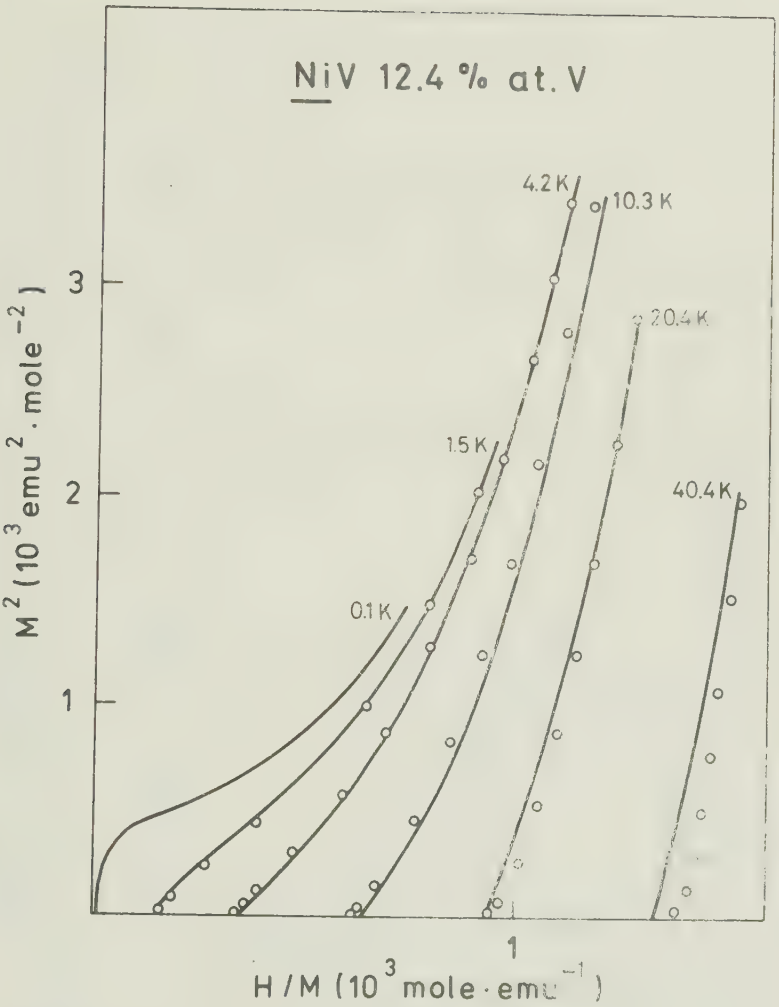


Fig. III-36. Tracés d'Arrott de l'alliage NiV 12.4% à différentes températures. Les courbes calculées sont décrites dans le texte.

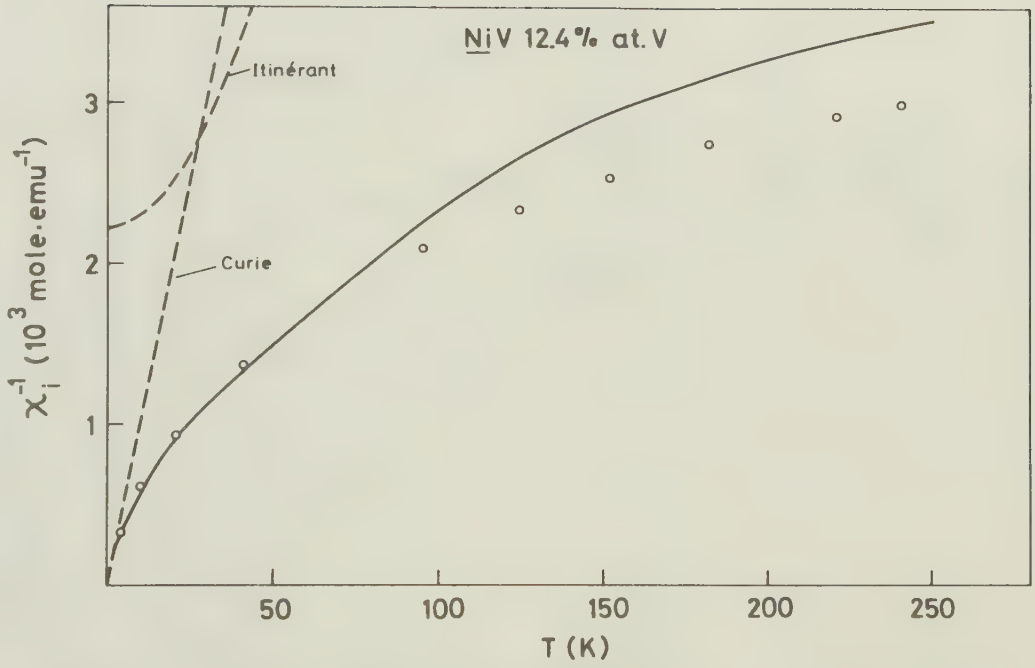


Fig. III-37. La susceptibilité initiale inverse, χ_i^{-1}, de l'alliage NiV 12.4% en fonction de la température. La courbe calculée, en trait plein, est la somme de trois termes; leurs inverses sont représentés par les courbes discontinues ($\chi_c^{-1}=4.4 \times 10^3$).

Cet effet de saturation rapide de l'aimantation des amas peut du reste s'observer sur la figure 31, dans un alliage où les conditions sont différentes (J plus grand, interactions).

La figure 37, qui représente la susceptibilité $(\chi_i)^{-1}$ permet de se faire une idée de l'importance relative de la contribution du terme itinérant et de celle des amas : la courbe calculée correspond à la somme :

$$(\chi_i)^{-1} = \frac{-2\chi_{oo}}{1 - \frac{T^2}{T_c^2}} + \frac{C}{T} + \chi_c^{-1}$$

A haute température, cette courbe s'écarte quelque peu des valeurs expérimentales, là où la dépendance en T^2 de M^W fait place à une variation plus linéaire.

4-4 - Alliage Ni V 9,2 % at. V (ferromagnétique)

Nous avons déjà rencontré cet alliage au §2-3 (figures 9-11) lorsque nous avons discuté la variation thermique de l'aimantation en champ élevé.

Sur la figure 11, la variation initiale de dM/dT, bien linéaire en T, pourrait signifier que l'alliage se comporte "idéalement" - selon l'équation (III-5) du modèle itinérant - jusqu'à une température de 35°K environ. Toutefois le brusque changement de pente de dM/dT, à cette température, fait penser plutôt au comportement de la dérivée de la fonction de Brillouin. L'effet est qualitativement le même que dans l'alliage à 10.4 % V mais avec un champ moléculaire plus élevé, ce qui a pour effet de déplacer vers les températures supérieures la région où dM/dT s'infléchit.

Nous tentons donc d'appliquer notre analyse à cet alliage, non sans nous demander si sa température de Curie ($\sim$100°K) permet de le classer encore dans les très faibles ferromagnétiques.

Les valeurs de χ_{oo} et T_c s'obtiennent sans difficultés à partir des tracés d'Arrott :

$$\chi_{oo} = (7,0 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ emu/mole}$$

$$T_c = 95 \pm 5 \text{ K}$$

Quant à M_{oo}, une façon détournée de le déterminer utilise les courbes d'aimantation à des températures suffisamment élevées pour que le terme itinérant soit pratiquement linéaire en H ou, ce qui revient au même, indépendant de M_{oo}.

$$M^W(H,T) \simeq \chi_i^W (T) \quad H = \frac{- 2\chi_{oo}}{1 - T^2/T_c^2} \quad H$$

Il est donc possible d'estimer l'amplitude maximum, M^B_∞ de la contribution des amas :

$$M^B_\infty = \lim_{\substack{H \to \infty \\ T \gg T_c}} (M - M^W - \chi_c H)$$

M_{oo} s'obtient alors en revenant aux mesures à basse température :

$$M_{oo} \simeq M\ (4{,}2\ K,\ H \to o) - M^B_\infty$$

ce qui sous-entend que l'aimantation des amas est saturée. Nous obtenons :

$$M^B_\infty = 270 \pm 30 \text{ emu/mole}$$

$$M_{oo} = 330 \pm 30 \text{ emu/mole.}$$

La valeur de M_{oo}, combinée avec celles de χ_{oo} et de T_c, permet de calculer p_o :

$$p_o \ (40,5 \text{ kOe}) \simeq 3 \times 10^{-2} \text{ emu.mole}^{-1} \text{ K}^{-2}$$

ce qui correspond bien, sur la figure 11, à la pente de dM/dT entre 35 et 100°K, un domaine où dM^B/dT ne devrait pas varier rapidement avec T.

Il reste à déterminer les paramètres N et J qui décrivent les amas, en première approximation. L'analyse de la susceptibilité initiale suivant la relation (III-24) fournit les paramètres :

$$C = 0,2 \pm 0,04 \text{ emu.mole}^{-1} \text{ . K}^{-1}$$

$$\lambda = 3,4 \times 10^3 \text{ mole.emu}^{-1}$$

Des valeurs de C et M^B_∞ nous déduisons celles de N et J

$$N = 8,7 \times 10^{20} \text{ mole}^{-1}$$

$$J \simeq 16$$

Nous retombons donc une fois de plus sur la valeur "classique" du moment moyen des amas magnétiques dans les alliages Ni V.

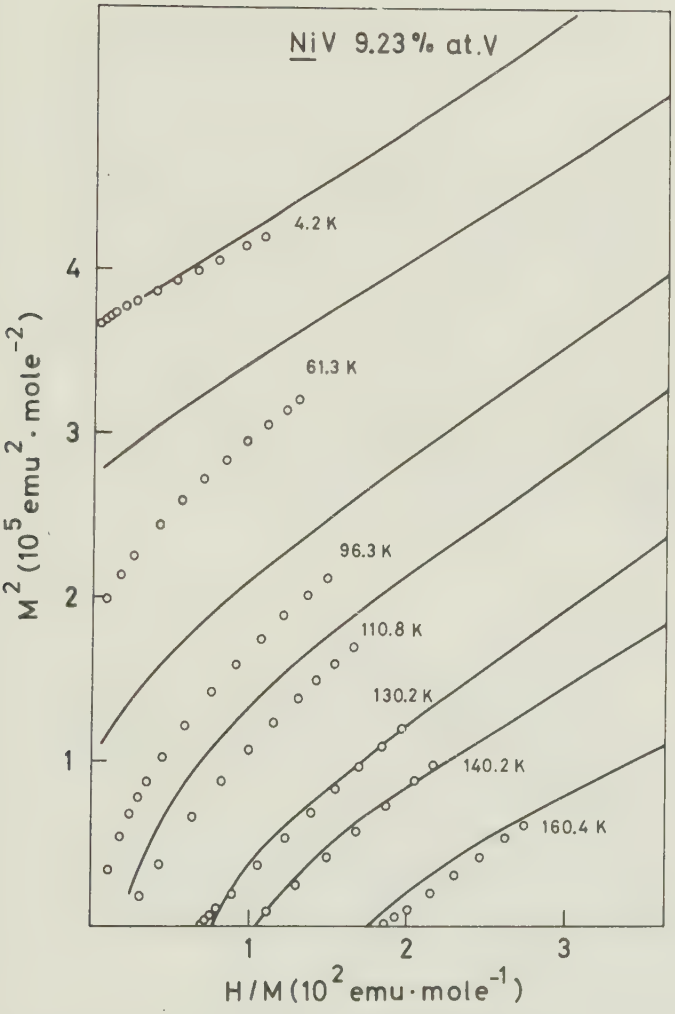


Fig. III-38. Tracés d'Arrott de l'alliage NiV 9.2% à différentes températures. Les courbes calculées sont décrites dans le texte.

Sur la figure 38, les tracés d'Arrott expérimentaux sont confrontés avec les courbes calculées. Malgré le caractère un peu sommaire de l'analyse qui précède, l'accord est satisfaisant. Comme pour l'alliage à 10.4 % V, l'aimantation calculée décroît trop lentement avec la température, au-dessous de T_c, ce qu'on peut attribuer à un traitement incorrect des interactions entre amas. Relevons cependant que l'écart, à 61,3 K, entre la valeur calculée et le point de mesure en champ maximum est inférieur à 5 %.

Nous avons représenté les courbes calculées jusqu'à 150 kOe, afin de montrer leur parallélisme en champs élevés. Cette propriété subsiste, bien que le rapport des termes M^W/M^B, pour un champ donné, diminue rapidement lorsque la température s'élève.

4-5 - Somme des résultats de l'analyse

Nous avons réuni sur le tableau I les paramètres (χ_{oo}, M^2_{oo}, T^2_c) que nous venons de déterminer dans les alliages Ni V.

Les figures 39 et 40 montrent que T^2_c et M^2_{oo}, de même que le paramètre de Landau $A = (-2\chi_{oo})^{-1}$ changent de signe à la même concentration, ce qui fixe la concentration critique, c_o :

$$c_o = 10,8 \pm 0,1 \text{ \% at. V}$$

Les résultats de l'analyse sont compatibles avec une variation linéaire des paramètres ci-dessus en fonction de la concentration, au voisinage de c_o. Il s'ensuit que, dans ce domaine, le paramètre de Landau $B = (2\chi_{oo} M_{oo}^2)^{-1}$ varie lentement avec la concentration, (voir figure 3) en accord avec la théorie, alors que les tracés d'Arrott expérimentaux indiquent à première vue un désaccord très marqué.

TABLEAU I

c (% at.V)	χ_{oo} (10^{-4} emu.mole^{-1})	M_{oo}^2 (emu^{2}mole^{-2})	T_c^2 (K^2)
9,2	6,0 ± 1	$(330 \pm 30)^2$	$(95 \pm 5)^2$
10,4	20 ± 5	$(80 \pm 20)^2$	$(27 \pm 3)^2$
11,4	-6,8 ± 1,5	$-(7 \pm 2)\ 10^3$	$-(1,2 \pm 0,2)10^3$
12,4	-2,9 ± 1	$-(1 \pm 1)\ 10^4$	$-(2,5 \pm 0,5)10^3$

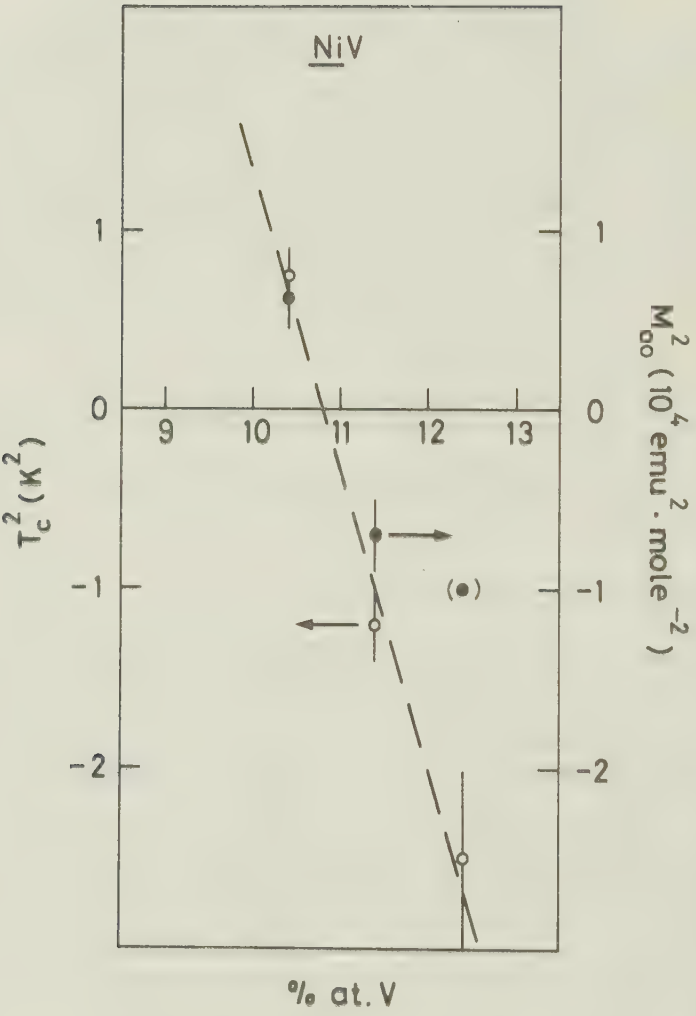


Fig. III-39. Variation des paramètres M_{oo}^2 et T_c^2 en fonction de la concentration, dans les alliages NiV. (lire T_c^2 (10^3 K^2)).

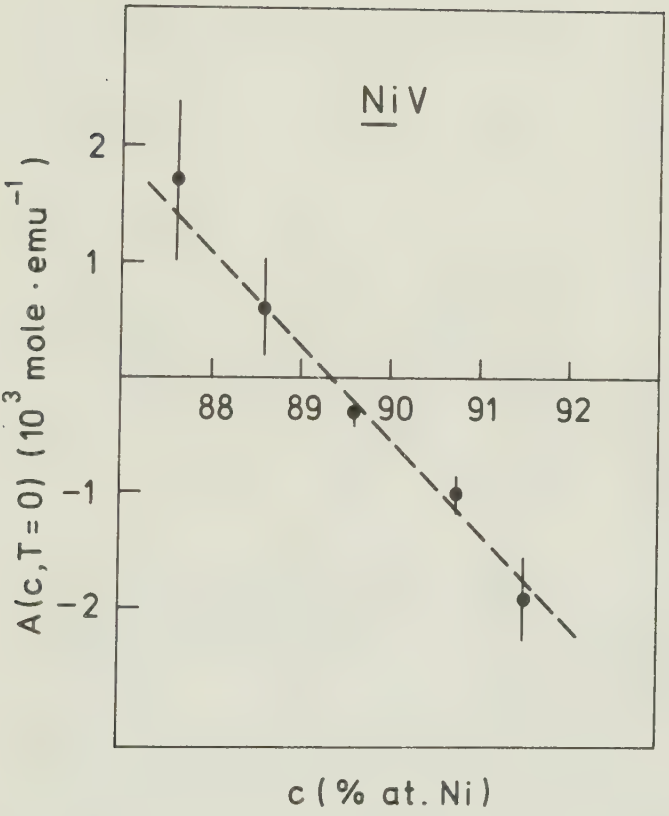


Fig. III-40. Variation du paramètre de Landau A(c,T=0) en fonction de la concentration, dans les alliages de NiV.

TABLEAU II

c (% at.V)	N (10^{20} mole^{-1})	J	λ (10^{3} mole.emu^{-1})
9,2	8,7	16...(?)	3,4
10,4	5,8	15...(?)	2,0
11,4	2,6	16... 40	0,8
12,4	1,5	4... 15	0

Le tableau II rassemble les paramètres qui caractérisent les amas. Leur moment magnétique moyen varie peu d'un alliage à l'autre mais décroît nettement du côté paramagnétique.

Le nombre total d'amas (par mole) est représenté en fonction de la concentration, sur la figure 41. Il est frappant de constater que la courbe N(c) peut être décrite par une expression du type

$$N(c) = N_A \sum_{n=n_o}^{\infty} \frac{c^n}{n} \qquad (c = c_{Ni})$$

qui représente le nombre d'amas contenant plus de n_o atomes de nickel adjacents, dans une solution parfaitement

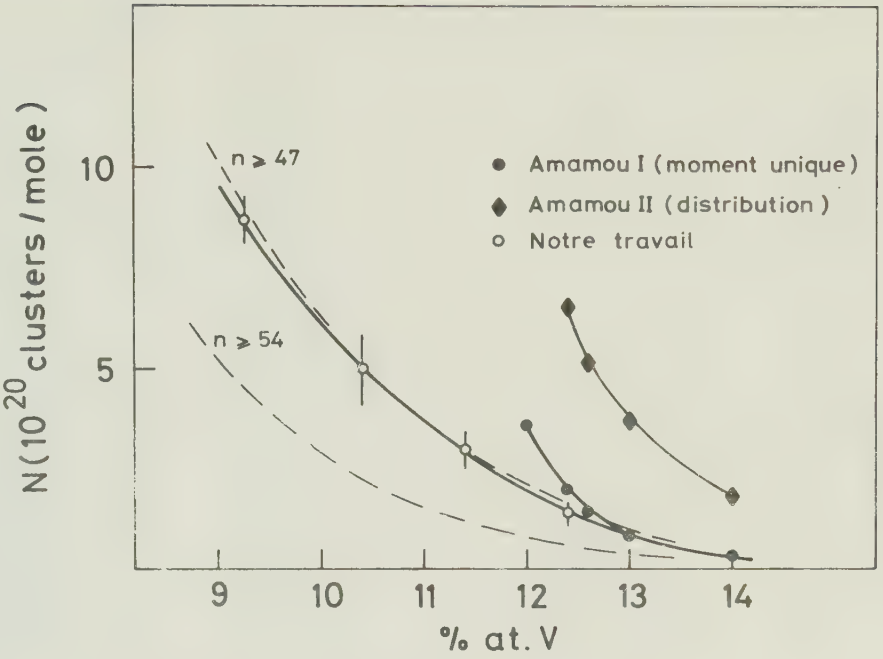


Fig. III-41. Le nombre des amas magnétiques (par mole) en fonction de la concentration, dans les alliages NiV. Les courbes calculées, en trait discontinu, représentent le nombre d'amas contenant plus de n_o atomes de Ni adjacents, dans une solution désordonnée.

désordonnée. Ainsi que nous l'avons mentionné dans la section (III-1) n_o est de l'ordre de 50 dans les alliages Ni V, ce qui signifie que les amas magnétiques sont centrés sur des atomes de nickel dont le plus proche atome de vanadium n'est que 4^e voisin. La distance qui sépare ces deux atomes est ainsi de l'ordre de 5 Å, ce qui correspond à l'étendue maximale de la perturbation magnétique associée à un atome de V.

Il est intéressant de comparer nos valeurs de N et celles qu'on peut déduire des mesures de la chaleur spécifique à basse température. Au voisinage de la concentration critique, la chaleur spécifique des alliages Ni V peut être décrite par la relation

$$C = \gamma T + \beta T^3 + \varepsilon$$

où la constante ε est, en première approximation, proportionnelle au nombre N de moments superparamagnétiques (Schröder 1961, Falge et al. 1971)

$$\varepsilon \simeq Nk$$

Sans entrer dans les détails de l'analyse, nous en donnons ci-dessous les résultats, dans le cas des alliages Ni V (Gregory et al. 1975). La valeur de gauche représente ε/k.

c (% at. V)	N (10^{20} $mole^{-1}$)
10.0	0,2 - 0,9
11.0	1,2 - 2,7
11.6	3,0 - 4,0

Ces valeurs sont en bon accord avec nos résultats, vers 11,5 % V, mais elles décroissent rapidement du côté ferromagnétique alors que nous trouvons une augmentation de N. Ce désaccord provient certainement du fait que les interactions entre amas réduisent fortement la chaleur spécifique (mesurée entre 1 et 4 K) tandis que nos valeurs de N tiennent compte des interactions et sont obtenues dans un intervalle de température plus étendu (4 - 160 K).

Terminons par une remarque au sujet du coefficient de champ moléculaire, λ : on pourrait souhaiter qu'il ne varie pas d'un alliage à l'autre ; son augmentation régulière, dès que la concentration de nickel dépasse 88 %, traduit probablement le fait que les interactions sont de portée finie et dépendent fortement de la distance qui sépare les amas ($\sim \sqrt[3]{N(c)}$).

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons tenté de faire ressortir l'intérêt des mesures précises des variations de l'aimantation en fonction du champ et de la température, dans les alliages.

En ce qui concerne la susceptibilité en champs élevés, les résultats sont globalement en accord avec le modèle itinérant du ferromagnétisme qui prédit une valeur non nulle de χ_{HF} et son augmentation rapide lorsqu'on s'approche de la concentration critique. Dans l'introduction nous avons divisé les alliages à base de Ni en trois classes, suivant leur comportement par rapport à la courbe de Slater-Pauling ; les résultats expérimentaux conduisent à une classification un peu différente : pour un grand nombre de solutés (V, Mo, W, Au, Al, Ga, Si, Ge) la susceptibilité χ_{HF} ne dépend, en première approximation, que du moment magnétique moyen par atome d'alliage. Nous mesurons donc une réponse spécifique de la matrice de nickel à la perturbation magnétique, indépendamment de la nature du soluté.

Deux types d'alliages font exception à ce comportement : (i) les alliages pour lesquels un niveau lié virtuel est situé au voisinage immédiat du niveau de Fermi (exemple : Ni Cr). (ii) Les alliages qui contiennent un soluté "presque magnétique" tel que Pd et Pt. Ces alliages possèdent des susceptibilités χ_{HF} élevées.

Quant aux alliages qui s'écartent progressivement de la courbe de Slater-Pauling (Ni Fe, Ni Mn, Ni Rh) nos mesures sur Ni Mn, que nous comparons avec les valeurs de la littérature pour Ni Fe indiquent une relation étroite entre χ_{HF} et l'écart de la valeur de l'aimantation par rapport à la courbe de Slater-Pauling. En d'autres termes, l'extension progressive de l'écran électrostatique de l'impureté sur les sites voisins se traduit par une augmentation de χ_{HF}.

Les conclusions de ce chapitre sont surtout qualitatives ; en raison de sa complexité, le problème des alliages ferromagnétiques concentrés n'a pas encore été résolu en détail du point de vue théorique. Nos mesures pourraient servir à tester les résultats obtenus dans ce domaine.

Les mesures qui sont présentées dans le chapitre III, sur les alliages Ni V faiblement magnétiques, montrent que ces alliages, malgré leur inhomogénéité magnétique apparente, peuvent être décrits par le modèle itinérant du faible magnétisme, si l'on fait abstraction de la contribution

des amas magnétiques. Nous décrivons par le même formalisme les alliages situés de part et d'autre de la concentration critique, c_o, ce qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été tenté systématiquement. Nous obtenons une variation des paramètres de Landau en bon accord avec la théorie.

La concentration des amas est très faible au voisinage de c_o ; elle est gouvernée par la probabilité de rencontrer un amas "statistique" de Ni suffisamment grand. Cette probabilité diminue très vite lorsque la concentration du Ni diminue. Nos mesures permettent d'estimer le nombre minimum d'atomes de Ni qui doivent se trouver réunis pour former le noyau d'un amas magnétique dans Ni V.

La faible concentration des amas ne les empêche pas de perturber complètement le comportement magnétique de l'alliage lorsque celui-ci est très faiblement magnétique. Néanmoins, il n'existe pas de raison valable d'attribuer la transition paramagnétique-ferromagnétique aux interactions entre les moments géants. Cela reviendrait à laisser de côté le comportement de 90-99 % des atomes en présence. Dans cette partie de l'alliage, que notre nomenclature (un peu schématique) qualifie d'homogène, la théorie de Landau des transitions de phase s'applique de façon satisfaisante.

Il serait vain d'établir la liste des mesures complémentaires que ce travail suggère. Mentionnons seulement la mise en évidence des ondes de spin dans les alliages. Bien que nous n'en ayons pas trouvé dans les alliages Ni V, il serait intéressant de poursuivre leur recherche, en particulier dans les alliages Ni Pt. C'est là un exemple typique de problème où la détermination précise de la dérivée de l'aimantation par rapport à la température est souhaitable.

A P P E N D I C E

Les alliages Ni Si

Nous nous sommes longuement étendus sur l'analyse des résultats de Ni V. Il va sans dire que l'application de la même analyse à des alliages qui, à première vue sont plus homogènes que Ni V, ne manquerait pas d'intérêt. Nous avons déjà mentionné les alliages Ni Pt, Ni Pd et Ni Rh dont les propriétés sont assez bien connues.

Des mesures préliminaires sur Ni Si nous ont montré que ces alliages, encore peu étudiés, se comportent comme de faibles ferromagnétiques relativement homogènes. Sur la figure 42 le parallélisme des tracés d'Arrott pour différentes concentrations est remarquable, à 4,2°K. La linéarité de χ_o^{-1} et de M_o^2 en fonction de c (figure 43) est à l'origine de cette régularité. La figure 44 montre que la pente des tracés d'Arrott est pratiquement indépendante de la température, pour l'alliage à 12,6 %. La linéarité de ces tracés semble malheureusement perturbée par la contribution d'une impureté (fragment de Ni ?). La présence de cette impureté se manifeste, en champ nul, sur la figure 45. Les courbes en trait discontinu, sur la figure 44, sont obtenues après soustraction de cette contribution que, jusqu'à plus ample informé, nous considérons comme accidentelle. Relevons que la constante du réseau est pratiquement indépendante de la concentration, dans ces alliages, ce qui a une influence sur l'homogénéité de la solution solide.

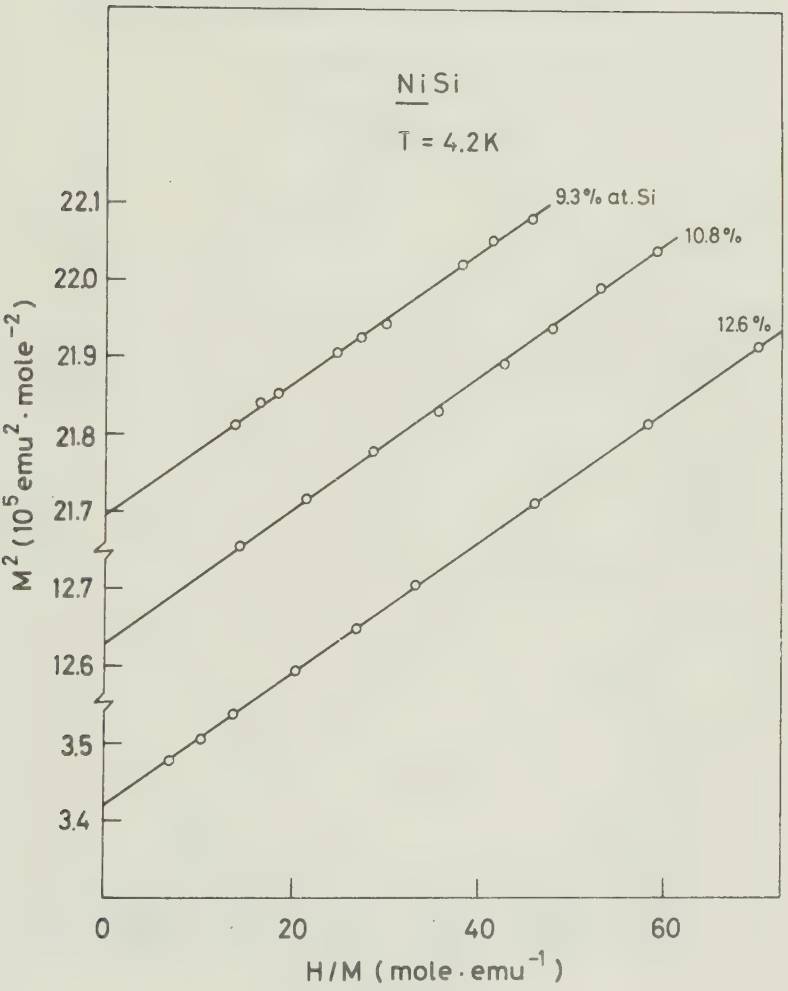


Fig. III-42. Tracés d'Arrott, à 4.2 K, de trois alliages NiSi.

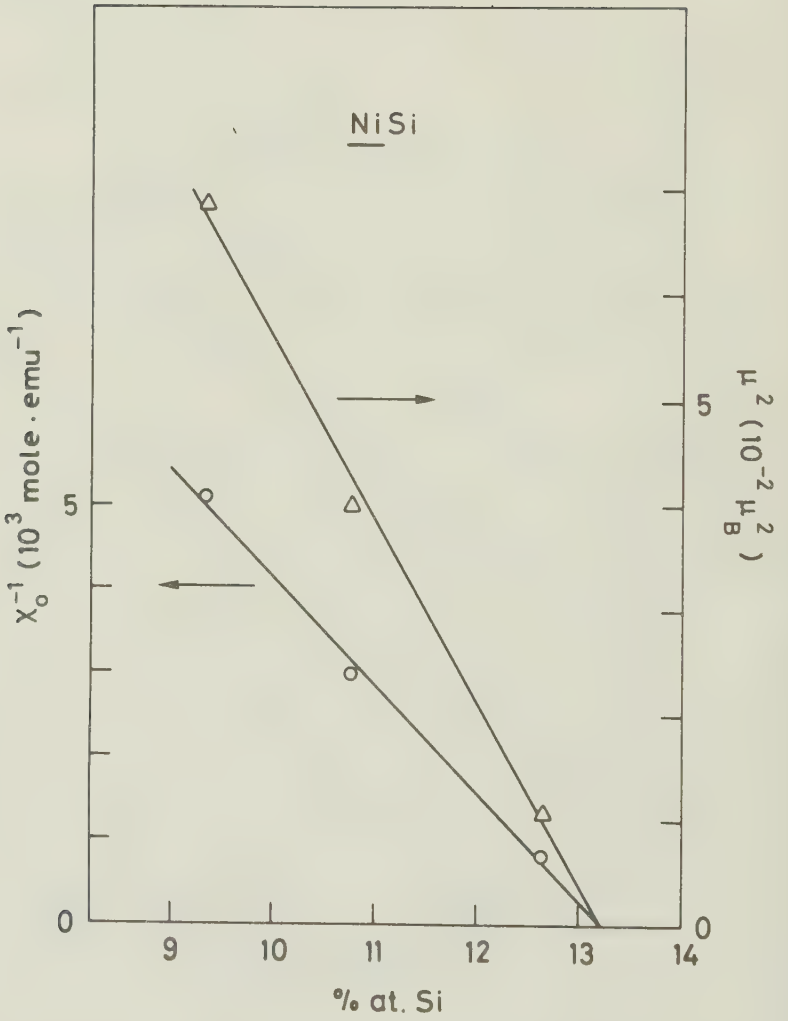


Fig. III-43. Variation de la susceptibilité inverse, χ_o^{-1}, et du carré du moment magnétique moyen, μ^2, en fonction de la concentration, dans les alliages NiSi.

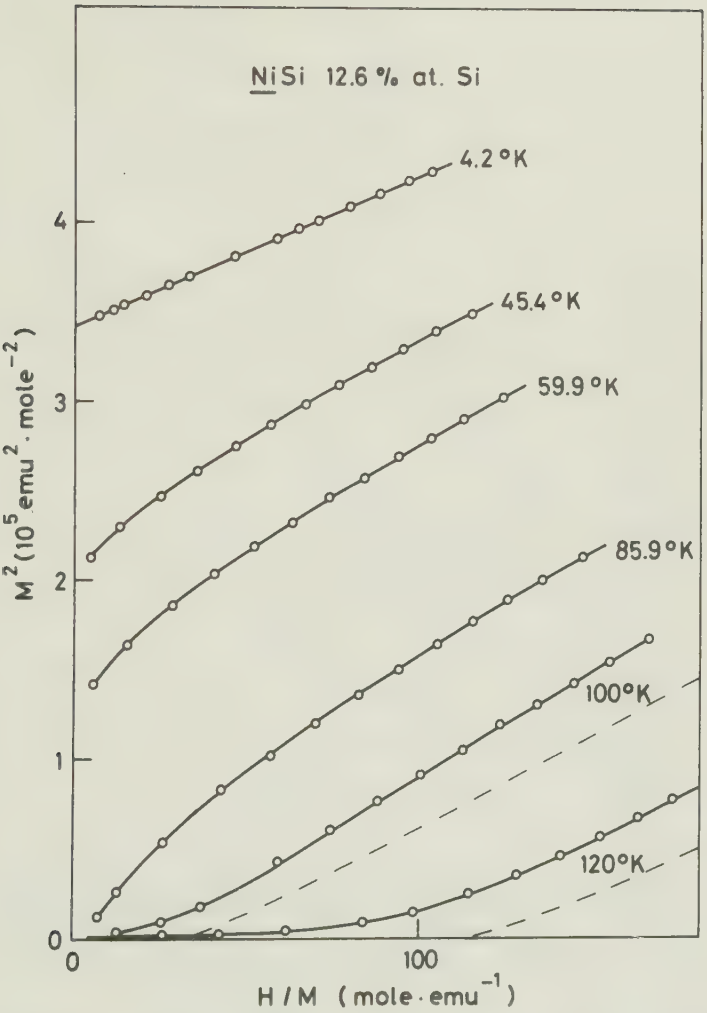


Fig. III-44. Tracés d'Arrott, à différentes températures, de l'alliage NiSi12.6%. Les courbes en trait discontinu sont décrites dans le texte.

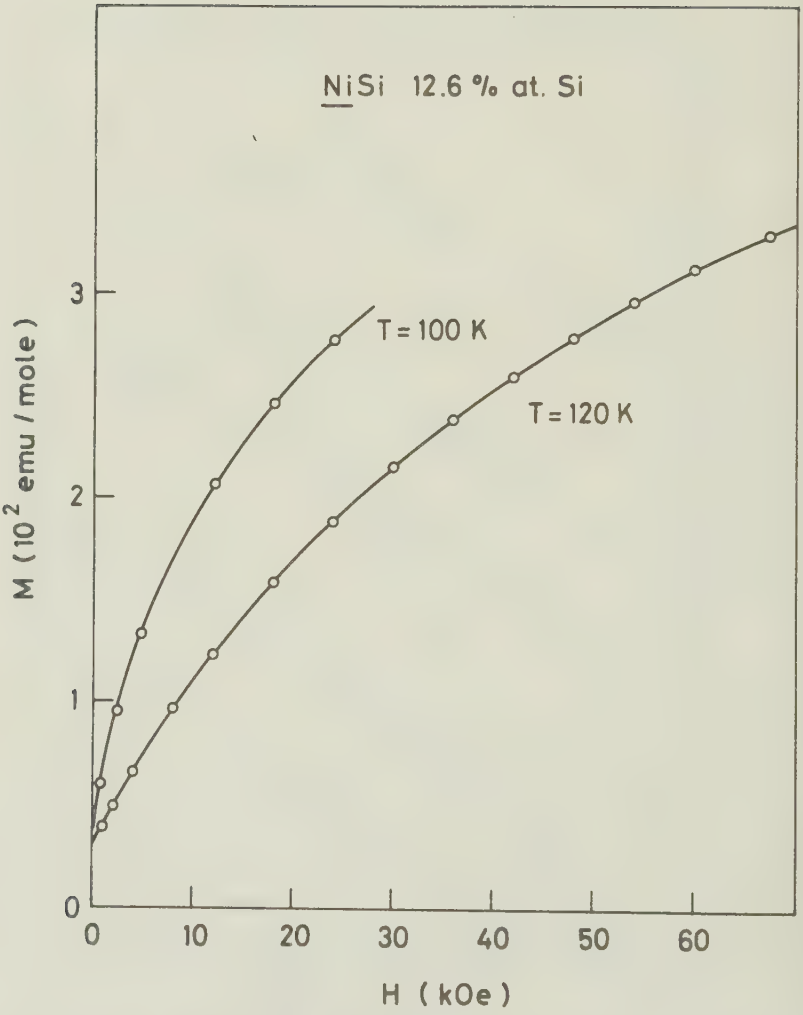


Fig. III-45. Détail des mesures d'aimantation de l'alliage NiSi 12,6% (voir texte).

R E F E R E N C E S

AMAMOU A. GAUTIER F. et LOEGEL B. 1975
J. Phys. F : Metal Phys. 5, 1342

ARGYLE B. E. CHARAP S.H. et PUGH E.W. 1963
Phys. Rev. 132, 2051

BEILLE J. 1975 Thèse (Grenoble, non publié)

BESNUS M.J. et HERR A. 1972
Phys. Lett. 39A, 83

BESNUS M.J. GOTTEHRER Y. et MUNSCHY G. 1972 a
Phys. Stat. Sol. b 49, 597

BESNUS M.J. 1976

BÖLLING F. 1968
Phys. Kondens. Mater. 7, 162

BROUERS F. GAUTIER F. et van der REST J. 1975
J. Phys. F : Metal Phys. 5, 975

CABLE J.W. WOLLAN E.O. et CHILD H.R. 1969
Phys. Rev. Lett. 22, 1256

CAMPBELL I.A. et GOMES A.A. 1967
Proc. Phys. Soc. 91, 319

CAUDRON R. CAPLAIN R. MEUNIER J.J. et COSTA P. 1973
Phys. Rev. B8, 5247

de CHATEL P.F. et de BOER F.R. 1970
Physica 48, 331

DEMANGEAT C. et GAUTIER F. 1970
J. Phys. C. 53, 291

DIXON M. HOARE F.E. et HOLDEN T.M. 1968
Proc. Roy. Soc. A 303, 339

DONZE P. 1969 Thèse,
Archives des Sciences (Genève) 22, 667

EDWARDS D.M. et WOHLFARTH E.P. 1968
Proc. R. Soc. A 303, 127

EDWARDS D.M. MATHON J. et WOHLFARTH E.P. 1975
J. Phys. F : Metal Phys. 5, 1619

FALGE R.L.Jr. et WOLCOTT N.M. 1971
J. of Low Temp. Phys. 5, 617

FONER S. FREEMAN A.J. BLUM N.A. FRANKEL R.B.
McNIFF E.J. PRADDAUDE H.C. 1969
Phys. Rev. 181, 863

FRIEDEL J. 1958
Nuovo Cimento (Suppl.) 7, 929

GREGORY I.P. et MOODY D.E. 1975
J. Phys. F : Metal Phys. 5, 36

HARGITAI C. SHTRIKMAN S. et WOHLFARTH E.P. 1972
Phys. Lett. 39A, 87

HASEGAWA H. et KANAMORI J. 1972
J. Phys. Soc. Japan 33, 1599

HICKS T.J. RAINFORD B. KOUVEL J.S. et LOW G.G. 1969
Phys. Rev. Lett. 22, 531

KALUZNA M. 1976 Communication privée

KANAMORI J. 1965
J. Appl. Phys. 36, 929

KATO T. et SHIMIZU M. 1972
J. Phys. Soc. Japan 33, 363

KOUVEL J.S. GRAHAM C.D. et JACOBS I.S. 1959
J. Phys. (Paris) 20, 198

KOUVEL J.S. et COMLY J.B. 1970
Phys. Rev. Lett. 24, 598

KNELLER E. 1969
in Magnetism and Metallurgy, (Berkowitz et
Kneller, ed.) Academic Press, 365

LANDAU L.D. et LIFSHITZ E.M. 1958
Statistical Physics (Pergamon, N.Y.)

LOW G.G. 1969
Adv. in Phys. 18, 371

MOSS S.C. 1969
Phys. Rev. Lett. 23, 381

MUELLNER W.C. et KOUVEL J.S. 1975
Phys. Rev. B11, 4552

REBOUILLAT J.P. 1972
Thèse (Grenoble, non publié)

van der REST J. GAUTIER F. et BROUERS F. 1975
J. Phys. F : Metal Phys. 5, 995

SCHRÖDER K. 1961
J. Appl. Phys. 32, 880

SHTRIKMAN S. et WOHLFARTH E.P. 1972
Physica 60, 427

WOHLFARTH E.P. 1962
Phys. Lett. 3A, 17

WOHLFARTH E.P. 1975
IEEE Transactions on Magnetics Mag.11, 1638

YAMADA H. et WOHLFARTH E.P. 1973
Phys. Stat. Sol. 58, K151

YAMADA O. PAUTHENET R. et PICOCHE J.C. 1971
J. Phys. (Paris) 32, C1 - 1119

REMERCIEMENTS

J'exprime ma vive gratitude au Professeur R. Huguenin, directeur de thèse, pour les conseils qu'il m'a apportés, pour son soutien et l'intérêt constant qu'il a témoigné à mon travail.

Je remercie le Professeur S. Steinemann pour de nombreuses discussions, au cours desquelles j'ai bénéficié de son expérience et de son enthousiasme pour tout ce qui touche à la physique des métaux.

Les idées du Professeur E.P. Wohlfarth ont eu une grande influence sur ce travail. Je lui suis très reconnaissant pour son intérêt et sa bienveillance.

Je remercie le Professeur F. Gautier pour d'intéressantes discussions et pour la suggestion de certaines mesures.

Toute ma reconnaissance va à Monsieur G. Ducret et à l'ensemble des mécaniciens de l'Institut de Physique Expérimentale pour leur collaboration et le grand soin qu'ils ont mis à la construction de l'appareillage.

Je ne saurais oublier l'aide que m'ont si souvent apportée mes collègues et amis de la section de Physique ; je leur exprime ici ma gratitude la plus sincère.

Je tiens enfin à remercier tout spécialement Mademoiselle Y. Magnenat et Madame E. Spielmann pour avoir exécuté les travaux de dessin et de photographie avec autant de soin que de diligence.

Ce travail a bénéficié de l'aide financière du Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique.